JUL 21 1925

CHEMICAL LIBRARY

1925. No. 3 u. 4.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG.

NEUE FOLGE, BAND 110.

DRITTES UND VIERTES HEFT

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
SALOMONSTRASSE 18b.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.50, für das Ausland Rm. 1.—

Inhalt.

Seite

Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

J. Tröger und O. Philippson: Beitrag zur Kenntnis des 2,4,5-Triphenyloxazols oder Benzilams 65

J. Tröger und J. Danehl: Über die Kondensationsprodukte des m- und o-Nitrobenzaldehyds mit o-Methoxychinaldin 86

A. Kötz und Wi. Hoffmann, Zur Kenntnis hydroaromatischer 1,2-Oxyde und 1,2-Oxyd-3-ketone 101

Mitteilungen aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Die Synthese des Androsins 123

F. Mauthner: Die Synthese der Metadioxyzimtsäure 125

Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

Beitrag zur Kenntnis des 2,4,5-Triphenyloxazols oder Benzilams.

Von

J. Tröger und **O. Philippson.**

(Eingegangen am 25. März 1925.)

Bereits Laurent[1]), der sich mit dem Studium der aus Ammoniak und Benzil bzw. Bittermandelöl entstehenden Reaktionsprodukte befaßt hat und Darstellung sowie Trennung des Imabenzils, Benzilimids und Benzilams beschreibt, erwähnt, daß Imabenzil beim Erhitzen mit Salpetersäure ein gelbes Öl liefere, das beim Erkalten krystallisiert und aus Alkohol in kleinen Nadeln erhalten werden kann. Auch aus Benzilam hat Laurent durch Einwirkung von Salpetersäure ein in Nadeln erstarrendes Öl erhalten, das mit dem aus Imabenzil gewonnenen Nitroprodukte identisch sein soll. Von dem aus Benzilimid mit Salpetersäure erhaltenen, anfangs öligen, aber dann krystallinisch erstarrenden Nitroprodukte sind nur Eigenschaften angegeben, die auch das erstgenannte Nitroprodukt aufweist, doch ist von einer Identität nicht die Rede. Bei allen drei von Laurent angeführten Nitroprodukten ist weder Schmelzpunkt noch eine Analyse angegeben, ja bei ihrer Darstellung nicht einmal die Stärke der angewandten Salpetersäure angeführt. Eines aus Imabenzil entstehenden Nitroproduktes tut auch Th. Zincke[2]) Erwähnung, als er in einer Abhandlung über die Ammoniakderivate des Benzils vom Imabenzil spricht. Etwas eingehender befaßt sich M. Henius[3]) mit den Nitrierungsprodukten des

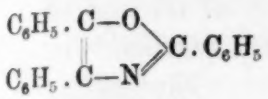
[1]) Dies. Journ. **35**, 461 (1845).
[2]) Ber. **16**, 889 (1883).
[3]) Inaug.-Diss., Marburg 1881 und Ann. Chem. **228**, 339 (1885).

Imabenzils, Benzilimids und Benzilams. Entgegen den Laurentschen Angaben erzielt genannter Autor beim Benzilimid entweder keine Nitrierung oder er gelangt zu harzigen, schlecht charakterisierbaren Produkten. Nach Henius soll beim Nitrieren von Imabenzil und von Benzilam dasselbe Nitroprodukt entstehen, das aber in keinem der beiden Fälle ihm rein vorgelegen hat. Aus dem Imabenzil erhält genannter Autor ein Gemenge zweier Nitrokörper, von denen er nur einen isoliert, diesen aber hat er nicht rein erhalten. Dieser von Henius als in Eisessig schwer löslich erkannte Anteil bildet schöne gelbe, lange Nadeln, schmilzt bei 275—280° und seine Analysenwerte stimmen auf ein vierfach nitriertes Imabenzil, $C_{42}H_{28}(NO_2)_4N_2O_4$. Diese Vermutung hält Henius aber selbst nicht für sehr wahrscheinlich, da dasselbe Nitroprodukt neben einer anderen leichter löslichen Verbindung beim Nitrieren von Benzilam entstehen soll. Gegen ein Tetranitroimabenzil spricht die Entstehung dieser Nitroverbindung aus Benzilam, gegen ein dinitriertes Benzilam sprechen die von Henius gefundenen Analysenwerte. Letztere lassen sich auch nicht mit der neueren Formel für Imabenzil in Einklang bringen, deren unitäre Zusammensetzung von Japp[1]) richtig gestellt und deren Konstitution von A. Pinner[2]) festgelegt ist. Da nun die von Henius angegebenen Werte sich auch nicht mit einem Trinitrobenzilam erklären lassen, so scheint in dem Heniusschen Nitrierungsprodukt kein einheitlicher Körper vorgelegen zu haben. Neben dem erwähnten hochschmelzenden Nitroprodukte hat Henius noch ein zweites (Schmp. 175—182°) erhalten, das bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure in die Dinitroverbindung (vgl. oben) übergehen soll. Henius hält diese Verbindung für ein Mononitrobenzilam, wiewohl die von ihm gefundenen Analysenwerte erhebliche Differenzen aufweisen gegenüber den für diese Verbindung berechneten Werten. Um diese Widersprüche aufzuklären, wurde vorliegende Arbeit unternommen.

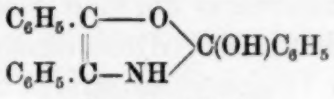
Zinin[3]) hat für Benzilam die unitäre Formel $C_{42}H_{30}O_2N_2$ erkannt, diese Formel ist von Japp[1]) auf Grund einer Dampfdichtebestimmung auf die halbe Formel $C_{21}H_{15}ON$ reduziert.

[1]) Ber. **16**, 2636 (1883).
[2]) Ber. **35**, 4137 (1902).
[3]) Ann. Chem. **34**, 190 (1839).

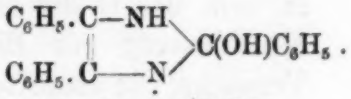
Die Konstitutionsformeln für Benzilam (I) und Benzilimid (II) stammen gleichfalls von Japp, während Pinner die Konstitutionsformel für das Imabenzil (III) aufgestellt hat.



Benzilam (I)



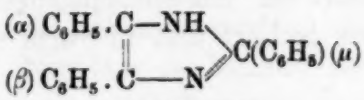
Benzilimid (II)



Imabenzil (III)

In dem Imabenzil wird der an dem einen N haftende Benzoinrest verhältnismäßig leicht abgespalten, denn schon beim Erwärmen geben 2 Mol. Imabenzil 3 Mol. Benzilimid und 1 Mol. Benzamid.

Die unter vielen Schwierigkeiten durchgeführten Nitrierungsversuche des Benzilams und Imabenzils hatten ergeben, daß, wie Laurent schon ganz richtig geahnt, beide Ausgangsmaterialien dieselben Nitroprodukte geben, die mehr oder weniger stark durch Ausgangsmaterial oder auch durch Benzil verunreinigt sein können, wodurch die Reingewinnung der beiden Nitrokörper (Mono- und Trinitroverbindung) sehr erschwert und die Ausbeute vermindert wird. Die Schmelzpunktangaben und Analysen von Henius lassen deutlich erkennen, daß genannter Autor unreine Produkte unter den Händen gehabt hat und zwar in der höher schmelzenden Nitroverbindung nicht ein Dinitroimabenzil, sondern ein Trinitrobenzilam. In dem nachstehenden experimentellen Teile sind Darstellung und Eigenschaften des reinen Mono- und Trinitrobenzilams ausführlich beschrieben. In beiden Nitroverbindungen ist der Oxazolring durch Erhitzen mit Alkali nicht aufzuspalten, erweist sich jedoch gegen Erhitzen mit Säure unter Druck viel weniger widerstandsfähig als der Glyoxalinring in Lophinderivaten. Läßt man wäßrige oder alkoholische Lauge längere Zeit auf die Mononitroverbindung in der Hitze einwirken, so entsteht eine Azoxyverbindung, deren Weiterreduktion mit anderen reduzierenden Agenzien nicht gelang. Bekanntlich ist Lophin oder Triphenylglyoxalin (IV) das Endglied einer Reihe von Reaktions-



Lophin (IV)

produkten, die bei Einwirkung von Ammoniak auf Benzil entstehen und deren Zwischenglieder: Imabenzil, Benzilimid und Benzilam sind. Es ist gewissermaßen das Lophin ein Benzilam (I), in dem das O des Oxazolringes durch NH ersetzt ist und so Veranlassung zur Bildung des Glyoxalinringes gegeben hat. Versuche, die nitrierten Triphenyloxazolringe durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak oder Chlorzinkammoniak eventuell in Nitroverbindungen des Triphenylglyoxalins von bekannter Konstitution überführen zu können, sind an dem Ausbleiben einer Umsetzung gescheitert. Daß in dem Trinitrobenzilam die drei NO_2-Gruppen in den drei Phenylgruppen in p-Stellung sich befinden, wird durch die Säurespaltung und den oxydativen Abbau bewiesen. Letzterer gab bei dem Mononitrobenzilam p-Nitrobenzoesäure und Benzoesäure. In diesem Falle ist es unentschieden, welche der drei Phenylgruppen (α, β oder μ) die NO_2-Gruppe enthält. Um dieser Frage näher zu treten, ist das Mononitrobenzilam durch Reduktion in ein Monoamidobenzilam übergeführt worden, an dem dann nach Einwirkung von Jodmethyl der Hofmannsche Abbau versucht werden sollte. Ähnliche Versuche liegen von J. Tröger und H. Thomas (dieses Journal) bei einem α,β-Diphenyl-μ(m)-amidoglyoxalin vor, dessen prächtig krystallisierendes, von J. Tröger[1]) bereits schon früher beschriebenes Jodmethylreaktionsprodukt beim Hofmannschen Abbau ziemliche Schwierigkeiten bereitete. In der Vermutung, daß der beim Amidolophin (das außer der Amidogruppe noch zwei N-Atome im Glyoxalinring enthält) ziemlich verwickelte Fall, sich bei dem Amidobenzilam (das ein N-Atom weniger als das Lophinderivat enthält) einfacher gestalten würde, ist zunächst das Amidobenzilam im Verhalten gegen Jodmethyl untersucht worden. Diese Umsetzung ist in der verschiedensten Weise ausgeführt, hat aber in der Regel nur wenig erfreuliche Resultate geliefert; während entsprechende Versuche mit dem Amidolophin eine sehr gut krystallisierende jodhaltige Verbindung ergaben. Es ist schließlich nach vieler Mühe die Darstellung eines Jodmethylats gelungen, mit dem der Hofmannsche Abbau ausgeführt ist. Als Spaltungsprodukt konnte hierbei ein basischer Körper isoliert und in Form seines Platindoppel-

[1]) Dies. Journ. [2] **64**, 530 (1901).

salzes analysiert werden. Für die Base selbst berechnet sich eine unitäre Formel $C_{13}H_{14}N_2O$, für die eine passende Konstitutionsformel sich noch nicht hat ausfindig machen lassen. Ein Versuch, durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Amidobenzilam ein besseres Reaktionsprodukt zu erhalten, als es der Versuch mit Jodmethyl ergeben hatte, war insofern für die weiteren Versuche ohne Bedeutung, da mit Benzylchlorid kein halogenhaltiges Produkt, sondern glatt Dibenzylamidobenzilam entstand. Bei dem Amidobenzilam ist die stark blaue Fluorescenz seiner ätherischen Lösung charakteristisch. Außer Doppelsalzen gelang bei diesem Amidobenzilam die Darstellung von Salzen in einwandfreier Form nicht, wiewohl die Base selbst ein gut krystallisierender Körper ist. Bei Wasserbadwärme läßt sich die Amidogruppe diazotieren, was ein Kupplungsprodukt und die Überführung des Diazoniumsalzes in das Oxybenzilam beweist. Letzteres ist nur in alkoholischer, nicht in wäßriger Lauge löslich, hierdurch unterscheidet es sich wesentlich von dem Oxylophin, das sich leicht in Alkali löst und benzoylieren läßt. Auch gegen SO_2-Gas zeigen die Diazoverbindungen, die aus dem Amidolophin und dem Amidobenzilam sich bereiten lassen, wesentliche Unterschiede. Im ersteren Falle entsteht eine Lophinsulfosäure, im zweiten Falle ein schwefelfreies Produkt. Bei diesem Vergleich ist allerdings zu berücksichtigen, daß die NH_2-Gruppe beim Amidolophin in m-Stellung in der μ-Phenylgruppe steht, während bei dem Amidobenzilam die Amidogruppe in p-Stellung steht, hingegen es noch nicht bewiesen ist, in welcher der drei Phenylgruppen (α, β oder μ) sie sich befindet.

Experimenteller Teil.

Nitrierungsversuche des Benzilams. Gießt man auf fein gepulvertes Benzilam Salpetersäure (1,5 g), so löst sich das erstere unter starker Entwicklung von roten Stickoxyden auf; beim Eingießen der Lösung und Aufarbeitung der entstandenen Fällung konnte außer unverändertem Benzilam nur Benzil, aber kein Nitroprodukt erkannt werden. Als bei einer anderen Versuchsreihe das Benzilam in kleinen Anteilen in eine mit Eis gekühlte Salpetersäure (1,5) eingetragen, die entstandene

Lösung in Wasser gegossen und der entstandene kanariengelbe Niederschlag nach dem Sammeln und Trocknen erst mit heißem Alkohol ausgezogen, dann aus Eisessig wiederholt umkrystallisiert wurde, hatte der Alkohol eine kleine Menge Benzilam, das der Nitrierung entgangen, entzogen, während aus dem Eisessig Krystallnadeln vom Schmp. 253—258° erhalten wurden. Da die Analysen dieses Nitrierungsproduktes ähnliche Werte gaben, wie sie Henius anführt, mithin kein einheitliches Produkt vorliegen konnte, so ist dieses Produkt nochmals nitriert, d. h. von neuem nach vorherigem Pulverisieren in mit Wasser gekühlte Salpetersäure (1,49) eingetragen worden. Hierdurch hatte sich der Schmelzpunkt bis auf 280° erhöht und der C-Gehalt war gesunken. Während das bei 258° schmelzende Produkt C-Werte von 62—63% gab, lieferte die Analyse des bei 280° schmelzenden Produktes für C = 61,51 und 61,23%, für H = 3,15 und 3,33%. Diese Werte sind bedeutend niedriger als diejenigen, welche Henius für sein Nitroprodukt vom Schmp. 275—280° angibt (Henius fand C = 63,22 und 62,82%), lassen sich aber weder mit einem Dinitro- noch einem Trinitrobenzilam in Einklang bringen, da ersteres einen höheren, letzteres einen niederen C-Gehalt verlangt: Dinitrobenzilam verlangt C = 65,12, H = 3,36; Trinitrobenzilam C = 58,33, H = 2,78%. Da durch das zweite Nitrieren der Schmelzpunkt gestiegen und der C-Gehalt gesunken war, so wurde der Nitrierungsprozeß nochmals wiederholt und das Produkt dann wieder aus Eisessig krystallisiert. Auf diese Weise wurde schließlich ein in eigelben schönen Nadeln krystallisierendes Produkt vom Schmp. 294° erhalten, das in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich bzw. unlöslich ist. In Alkohol ist es nur in Spuren löslich, in heißem Nitrobenzol ist es leichter löslich und kann aus dieser mit Alkohol verdünnten Lösung krystallinisch gewonnen werden. Am besten bedient man sich jedoch zum Umkrystallisieren des Eisessigs. Daß in diesem bei 294° schmelzenden Produkte ein einheitliches Nitroprodukt vorliegt und dasselbe identisch ist mit demjenigen, das man durch Nitrieren von Imabenzil erhält, wird durch die Analysen bestätigt, die weiter unten angeführt sind und von den auf beiden Wegen erhaltenen Nitrierungsprodukten herrühren.

Nitrierungsversuche des Imabenzils. Wie aus den

Konstitutionsformeln aus der Einleitung ersichtlich, muß, um vom Imabenzil zum Benzilam zu kommen, nicht bloß der Benzoinrest, der an dem einen N haftet, eliminiert, sondern auch das zweite N als NH_3 abgespalten und durch O ersetzt werden. Außerdem müssen noch die Elemente des Wassers austreten, ehe die Nitrierung des Benzilams erfolgen kann. Wie schon in der Einleitung erwähnt, ist die Umwandlung des Imabenzils in Benzilam ein relativ leicht erfolgender Vorgang. Als Imabenzil mit HNO_3 (1,5) übergossen wurde, ging es ebenso wie das Benzilam unter Stickoxydentwicklung in Lösung, wobei Benzil als Hauptprodukt entstand. Trägt man hingegen das Imabenzil in mit Wasser gekühlte HNO_3 (1,49—1,50) in kleinen Anteilen unter Schütteln ein, so entsteht eine Lösung, die beim Eingießen in Wasser einen gelben Niederschlag gibt. Als diesem beigemengtes Benzil durch Auskochen mit Alkohol entzogen und der Rückstand aus Eisessig krystallisiert wurde, resultierten gelbe Nadeln vom Schmp. 210°, durch wiederholtes Umkrystallisieren ließ sich der Schmelzpunkt auf 268°, durch erneutes Nitrieren und wiederholtes Krystallisieren schließlich auf 294° erhöhen. Tatsächlich sind, wie der Schmelzpunkt und nachstehende Analysen, die mit den auf beiden Wegen erhaltenen Nitroprodukten ausgeführt sind, beweisen, die Nitrierungsprodukte des Benzilams und Imabenzils identisch und zwar handelt es sich um das Trinitrobenzilam oder Trinitrotriphenyloxazol $C_{21}H_{12}N_4O_7$.

I. 0,0815 g gaben 0,1752 g CO_2 und 0,0242 g H_2O.
II. 0,1208 g „ 0,2600 g CO_2 „ 0,0326 g H_2O.
III. 0,0980 g „ 0,2102 g CO_2 „ 0,0250 g H_2O.
IV. 0,1014 g „ 0,2158 g CO_2 „ 0,0280 g H_2O.
V. 0,1047 g „ 0,2230 g CO_2 „ 0,0302 g H_2O.
VI. 0,0978 g „ 11,3 ccm N bei 23° und 753 mm.
VII. 0,1888 g „ 20 ccm N bei 22° und 757 mm.

	Berechnet auf:		Gefunden:							
	Dinitro-	Trinitrobenzilam	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	
C	65,12	58,33	58,62	58,69	58,49	58,04	58,01	—	—	%
H	3,36	2,78	3,3	2,99	2,83	3,06	3,2	—	—	„
N	10,85	12,96	—	—	—	—	—	13,2	12,25	„ .

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß es sich in dem hochschmelzenden Nitroprodukte, das sowohl Laurent als auch

Henius isoliert haben, um ein verunreinigtes Trinitrobenzilam handelt, dessen Beimengungen durch wiederholtes Nitrieren beseitigt werden. Eine ganz ähnliche Beobachtung haben J. Meisenheimer und K. Weibezahn[1]) bei der Nitrierung des α,β,γ-Triphenylisoxazols gemacht. Sie erhielten für ihr Nitroprodukt erst den Schmp. 245°, dann nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Aceton den Schmp. 295—300°, und da die Analyse ein Gemisch von Di- und Trinitroverbindung erkennen ließ, nach abermaliger Behandlung mit kochender Salpetersäure schließlich den reinen Trinitrokörper vom Schmp. 298—300°. Es handelt sich selbstredend hierbei um Verbindungen ganz verschiedener Konstitution, denn im Isoxazolderivat stehen die drei Phenylgruppen an drei benachbarten C-Atomen, im Oxazolring aber nicht. Der hohe Schmelzpunkt und die Schwerlöslichkeit des Trinitrobenzilams ist im übrigen auch für das Mononitrolophin charakteristisch, während beim Trinitrolophin die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zunimmt und der Schmelzpunkt fällt.

Verhalten des Trinitrotriphenyloxazols oder Trinitrobenzilams gegen Säuren und Basen. 7stündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 245° hatte die Hauptmenge des Ausgangsmaterials unversehrt gelassen. In der salzsauren Lösung konnte nur eine relativ geringe Menge Ammonsalz nachgewiesen werden. Als der in Salzsäure unlösliche Teil des Rohrinhaltes mit Sodalösung digeriert wurde, färbte sich der Auszug gelb und lieferte letzterer beim Ansäuern eine geringe Menge von Nädelchen, die nach dem Trocknen ohne weitere Reinigung bei 204° schmelzen. Es dürfte sich um unreine p-Nitrobenzoesäure handeln, deren Schmelzpunkt allerdings bei 238° liegt, die aber bei diesem Versuche in nicht genügend reiner Form und in einer zur Reinigung nicht ausreichenden Menge vorlag. Das Auftreten von Ammoniak spricht für Aufspaltung des Oxazolringes, die große Menge des nicht angegriffenen Ausgangsmaterials für die schwierige Aufspaltung des 5-Ringes. Daß die unreine Säure die p-Nitrobenzoesäure sein muß, wird durch spätere Versuche bewiesen. Daß die drei NO_2-Gruppen auf die drei Phenylgruppen des Benzilams gleich-

[1]) Ber. 54, 3199 (1921).

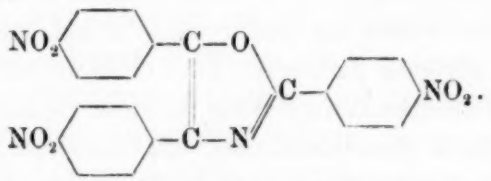
mäßig verteilt sind, wird sehr wahrscheinlich dadurch, daß Lophin bei der Nitrierung gleichfalls eine Trinitroverbindung liefert, bei der durch Spaltungsversuche einwandfrei bewiesen wird, daß die drei Nitrogruppen in den drei Phenylgruppen in p-Stellung sich befinden. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Trinitrobenzilam glatt in der Kälte und wird beim Eingießen dieser Lösung in Wasser unangegriffen zurückerhalten. Von 30 prozent. Kalilauge wird Trinitrobenzilam weder in der Kälte noch in der Wärme gelöst, während Trinitrolophin durch wäßrige Lauge in der Wärme fast quantitativ in NH_3 und p-Nitrobenzoesäure zerfällt. In seiner Beständigkeit gegen konzentrierte H_2SO_4 und KOH gleicht das Trinitrobenzilam der Stammsubstanz, dem Benzilam.

Verhalten des Trinitrobenzilams gegen Reduktionsmittel. Da der Nitrokörper in Eisessig bzw. anderen für Reduktionsversuche tauglichen Lösungsmitteln schwer löslich ist, so bereitet eine Reduktion besondere Schwierigkeiten. Aus Zinn und Salzsäure entwickelter nascierender Wasserstoff greift die Nitroverbindung nicht an. Trägt man sie hingegen in ganz konzentrierte salzsaure Zinnchlorürlösung ein, so löst sie sich bei Wasserbadtemperatur in dem Reduktionsmittel auf, doch konnte nach dem Entzinnen ein brauchbares Reduktionsprodukt in ausreichender Menge nicht gewonnen werden. Am besten hat sich Zinkstaub für Lösungen bzw. Suspensionen des Nitrokörpers in Eisessig bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salzsäure bewiesen. Anfangs färbt sich die gelbe Eisessiglösung des Nitrokörpers beim Eintragen des Zinkstaubs bei Wasserbadtemperatur ziemlich dunkel braun, hellt sich aber allmählich auf und eventuell im Lösungsmittel suspendierter Nitrokörper verschwindet. Im Gegensatz zu dem Nitroprodukt ist das Amidoprodukt in säurehaltigem Wasser leicht löslich, konnte aber nur als schleimiger Niederschlag bisher isoliert werden. Salze und Doppelsalze konnten ebensowenig wie die Amidobase in analysenreinem Zustande erhalten werden.

Verhalten des Trinitrobenzilams gegen alkoholisches Ammoniak unter Druck. Ein Versuch, im Trinitrobenzilam das O-Atom des Oxazolringes durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak unter Druck durch NH zu ersetzen und auf diese Weise zu einem Trinitrolophin von be-

kannter Konstitution zu gelangen, hat zu einem positiven Resultate nicht geführt.

Verhalten des Trinitrobenzilams gegen Chromsäure. Gibt man zu der Eisessigsuspension des Nitroproduktes eine Lösung von Chromsäure in Eisessig, so verschwindet beim Erwärmen auf dem Wasserbade das suspendierte Ausgangsmaterial allmählich und es resultiert eine tiefgrün gefärbte Lösung. Wird aus dieser Lösung durch Verdünnen mit Wasser und Erhitzen die Essigsäure möglichst entfernt, so scheidet sich schließlich ein festes weißes Produkt ab, das in Soda löslich und aus dieser Lösung durch Säure wieder fällbar ist. Am Schmp. 238° wurde diese Säure als p-Nitrobenzoesäure erkannt. Da ein anderes Produkt außer Ammoniak nicht ermittelt wurde, so lehrt dieser oxydative Abbau, daß die drei NO_2-Gruppen gleichmäßig auf die drei Phenylgruppen des Triphenyloxazolringes verteilt sein müssen und alle in p-Stellung stehen. Mithin kommt dem Trinitrobenzilam nachstehende Konstitution zu:



Mononitrotriphenyloxazol oder Mononitrobenzilam, $C_{21}H_{14}NO(NO_2)$. Nach den Arbeiten von Laurent und von Henius war ein Mononitroderivat vom Benzilam zu erwarten und letztgenannter Autor hat ein solches auch schon, wenngleich nicht in reiner Form, neben seinem vermeintlichen Dinitroderivat dargestellt und analysiert. Nach vielen Versuchsreihen, bei denen entweder keine oder eine zu weitgehende Nitrierung erfolgte, hat sich folgendes Verfahren zur Bereitung eines reinen Mononitroproduktes bewährt. Man trägt in die mittels Wasserkühlung auf 15° gehaltene Salpetersäure (1,46) in kleinen Anteilen unter gutem Umschütteln Benzilam oder Imabenzil ein und gießt die rot gefärbte Lösung hierauf in Wasser. Den hierbei entstehenden Niederschlag läßt man zweckmäßig längere Zeit stehen, bevor man ihn sammelt. Wird nun die Fällung wiederholt, mindestens 3—4 mal aus Alkohol krystallisiert, so gelangt man zu reinem Mononitroprodukt, da

eventuell gebildetes Trinitroprodukt durch seine Schwerlöslichkeit leicht zu trennen ist, während Beimengungen von Benzilam und Benzil als leichter lösliche Anteile vom Nitroprodukte nur durch wiederholtes Umkrystallisieren sich trennen lassen. Das so gereinigte Mononitrobenzilam bildet feine, sehr leichte, gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 194°.[1])

I. 0,0758 g gaben 0,2043 g CO_2 und 0,0305 g H_2O.
II. 0,0801 g „ 0,2160 g CO_2 „ 0,0316 g H_2O.
III. 0,0826 g „ 6,1 ccm N bei 23,5° und 755 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.
C	73,7	73,4	73,54	— %
H	4,1	4,47	4,38	— „
N	8,2	—	—	8,46 „ .

Im Gegensatz zu dem Trinitrobenzilam ist das Mononitrobenzilam in den üblichen organischen Lösungsmitteln relativ leicht löslich.

Verhalten des Mononitrobenzilams gegen Säuren. 3—4 stündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 245° gab eine gelbe Lösung und einen gelbroten Rückstand. Letzterer löste sich in Sodalösung, fiel beim Ansäuern wieder aus und erwies sich nach dem Reinigen als p-Nitrobenzoesäure (Nadeln, Schmp. 239°). Die Spaltung war also bei dem Mononitrokörper leichter als bei dem Trinitrokörper eingetreten. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Mononitrokörper leicht auf und wird beim Eingießen der Lösung in Wasser unverändert wieder gefällt. Sehr glatt verläuft die Aufspaltung des Oxazolringes bei der Oxydation.

Verhalten des Mononitrobenzilams gegen Chromsäure. Erwärmt man den in Eisessig gelösten Nitrokörper mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig so lange auf dem Wasserbade, bis beim Verdünnen mit Wasser keine Fällung mehr entsteht, verdünnt dann mit Wasser und vertreibt durch Erhitzen möglichst die Essigsäure, so gibt die eingeengte Lösung schließlich eine farblose Abscheidung. Diese ließ Ammonsalz erkennen und gab, aus mit Wasser genügend verdünnter Salzsäure krystallisiert, sehr gut ausgebildete, aber unter dem

[1]) Henius gibt den Schmp. 178—182°, findet aber bei seinem Nitroprodukte 1% C zu wenig und 1% N zu viel.

Mikroskop nicht einheitlich erscheinende Krystalle vom Schmp. 236°. Bei Bestimmung des letzteren konnte ein Sublimat (Benzoesäure) beobachtet werden. Die bei 236° schmelzenden Krystalle sind nicht ganz reine p-Nitrobenzoesäure. Weitere Mengen eines Gemisches dieser beiden Säuren gab das Filtrat der oben erwähnten Ausscheidung nach Beseitigung des Chroms. Dieser Oxydationsversuch läßt erkennen, daß die eine Nitrogruppe in einer der drei Phenylgruppen des Benzilams in p-Stellung steht, läßt aber unentschieden, ob es sich hierbei um α-, β- oder μ-Stellung bei der Phenylgruppe handelt.

Einwirkung von konzentrierter alkoholischer oder wäßriger Kalilauge auf Mononitrobenzilam, Bildung von Azoxybenzilam, $(C_{21}H_{14}NO)_2N_2O$. Erhitzt man die Nitroverbindung mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge einige Stunden auf dem Wasserbade, so fällt aus der dunkel gefärbten Lösung beim Verdünnen mit Wasser ein brauner Niederschlag aus, dessen Farbe sich beim Auswaschen etwas aufhellt. Der Niederschlag wurde gesammelt, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen und getrocknet. Man gewinnt so eine braune amorphe Verbindung, die bei 270° also wesentlich höher als das Ausgangsmaterial, der Nitrokörper (Schmp. 194°) schmilzt. Die Analyse dieser Verbindung läßt erkennen, daß die alkoholische Kalilauge reduzierend gewirkt und die Nitroverbindung in ein Azoxybenzilam übergeführt hat. Ein zweiter Versuch, der mit konzentrierter wäßriger Kalilauge ausgeführt ist, lehrte, daß man zu der gleichen Verbindung kommt, wenn man das Nitroprodukt mit höchst konzentrierter Lauge im Kölbchen mit Steigrohr über freier Flamme erhitzt. Eine Lösung findet hierbei nicht statt; die Umwandlung ist nur durch den höheren Schmelzpunkt und die Analyse festzustellen.

I. 0,0672 g gaben 0,1947 g CO_2 und 0,0288 g H_2O.
II. 0,0869 g „ 6,5 ccm N bei 20° und 766 mm.

	Berechnet auf:		Gefunden:		
	Mononitro-	Azoxybenzilam	I.	II.	
C	73,7	79,24	79,02	—	%
H	4,1	4,4	4,7	—	„
N	8,2	8,8	—	8,78	„.

Im Anschluß an diese Versuchsreihe sind weitere Versuche unternommen, den vorgenannten Azoxykörper durch Wahl anderer

alkalischer Reduktionsmittel (Natriumstannit, Natriumamalgam) in einem Azo- oder Hydrazokörper überzuführen, doch konnte eine Veränderung hierbei nicht festgestellt werden. Läßt man auf den in Alkohol gelösten Nitrokörper metallisches Natrium in der Siedehitze einwirken, so führt die Reduktion gleichfalls nur bis zur Azoxyverbindung.

Amidobenzilam, $C_{21}H_{14}NO(NH_2)$. Die Vermutung, daß das Mononitrobenzilam infolge seiner größeren Löslichkeit weniger Schwierigkeiten bei der sauren Reduktion bereiten würde als die Trinitroverbindung, hat sich nur bis zu gewissem Grade bestätigt, indem man hier wohl zu einem gut krystallisierenden Produkte gelangt, aber nur bei Anwendung des richtigen Reduktionsmittels. In konzentrierter salzsaurer Zinnchlorürlösung löst sich der Mononitrokörper leicht beim Erwärmen auf und liefert eine farblose Lösung, aus der weder die gewünschte Base, noch ein Spaltungsprodukt derselben isoliert werden konnte. Es ist reichlich viel Zeit und Material zu diesem Zwecke verbraucht worden, ohne dabei zu einem einwandfreien Produkte gelangen zu können. Auch die Zininsche Methode versagte. Schließlich hat folgendes Verfahren eine rasche und glatte Reduktion ermöglicht. Löst man das Mononitroprodukt in Eisessig in der Wärme auf, so erhält man eine intensiv gelb gefärbte Lösung, die, wenn man sie mit etwas starker Salzsäure versetzt, leicht wieder einen Teil des ursprünglichen Nitroproduktes ausscheidet, der durch erneuten Eisessigzusatz und Erhitzen erst wieder in Lösung zu führen ist, ehe man Zinkstaub in kleinen Anteilen zugibt und für eine rasche Wasserstoffentwicklung durch Erwärmen auf dem Wasserbade Sorge trägt. Sehr bald tritt vollständige oder nahezu vollständige Entfärbung ein. Filtriert man jetzt vom ungelösten Zinkstaub ab und versetzt das Filtrat mit Wasser, so tritt, wenn man die richtigen Konzentrationsbedingungen getroffen hat, sehr bald die Abscheidung eines sehr gut krystallisierenden Produktes ein, dessen Menge durch vorsichtigen Wasserzusatz sich noch vermehren läßt. Sollte, was leicht eintreten kann, die Salzsäuremenge zu groß gewesen sein, so gelingt es nicht, beim Verdünnen mit Wasser und Impfen zu einem festen, geschweige denn einem krystallinischen Produkte zu gelangen. In diesem Falle empfiehlt es sich, zu der heißen essigsalzsauren Lösung eine heiße wäßrige

Lösung von essigsaurem Natrium so lange zuzufügen, bis die beim Eingießen auftretende Trübung gerade noch durch die anwesende Säure in Lösung gehalten wird. Läßt man dann langsam erkalten, so scheidet sich das Reduktionsprodukt in schönen, sternförmig angeordneten Nadeln ab. Leim Liegen nach dem Sammeln verlieren diese Krystalle ihre Durchsichtigkeit und bilden dann ein schwach fleischfarben gefärbtes Krystallpulver, das im Aussehen demjenigen gleicht, das aus der Eisessiglösung nach vorsichtigem Wasserzusatz sich abgeschieden hatte und an der Luft getrocknet worden war. Der Schmelzpunkt des auf beiden Wegen erhaltenen Amidobenzilams liegt bei 214°, also 20° höher als der des entsprechenden Nitrokörpers. Bei einem anderen Reduktionsversuche geschah die Abscheidung der Amidoverbindung aus der Eisessig–Salzsäurelösung mittels Natriumacetat. Die Fällung oder besser starke Trübung wurde hierauf durch Ausschütteln in Äther aufgenommen, lieferte eine stark blauviolett fluorescierende Lösung und gab nach Verdunsten des Äthers das Amidobenzilam in der oben geschilderten festen Form. Durch Einleiten von HCl-Gas in die getrocknete ätherische Lösung ein festes reines Chlorhydrat zu bereiten, glückte nicht, da sich nur feste klebrige Produkte absetzen. Gibt man zu einer solchen im Äther abgeschiedenen klebrigen Masse Wasser, so erfolgt sofortige Lösung dieses klebrigen Bestandteiles, beim stärkeren Wasserzusatz erfolgt eine stark milchige Trübung und schließlich ist das ganze Gefäß von einer weißen, gallertartigen Masse erfüllt, die nach dem Filtrieren den Anschein der freien Base zeigte und durch hydrolytische Spaltung entstanden zu sein scheint. Wenn man beim Reduzieren von vornherein zum Lösen des Nitrobenzilams reichlich Eisessig nimmt und nur wenige Tropfen konzentrierte Salzsäure zugibt, bevor man den Zinkstaub einwirken läßt, so kann man nach vollendeter Reduktion das Amidobenzilam direkt durch Verdünnen mit Wasser ohne Benutzung von essigsaurem Natrium ausfällen. Aus Aceton sowohl als auch aus Alkohol läßt sich die Amidoverbindung leicht krystallisieren, zumal, wenn man zu der heißen Lösung etwas Wasser gibt. Daß es sich in dem beschriebenen Produkte um das gewünschte Amidobenzilam handelt, lehrt die Analyse.

I. 0,0866 g gaben 0,2558 g CO_2 und 0,0421 g H_2O.
II. 0,0799 g „ 6,2 ccm N bei 23° und 750 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	80,77	80,56	— %
H	5,13	5,4	— „
N	8,97	—	8,83 „ .

In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist das Amidobenzilam leicht löslich, in ätherischer Lösung fluoresciert es stark, in alkoholischer Lösung schwächer. Salze mit den Mineralsäuren in einer einwandfreien Form zu gewinnen, bietet große Schwierigkeiten. Übergießt man die Base mit konzentrierter Salzsäure, so erhält man eine meist bräunlich gefärbte Lösung, in der zuweilen harzige Klümpchen sich bilden, die beim Umschwenken wieder sich lösen. Setzt man jetzt Wasser oder verdünnte Salzsäure zu, so fällt ein amorpher Niederschlag aus, in dem das Chlorhydrat vorzuliegen scheint. Alle Versuche, zu einem haltbaren, gut krystallisierenden Chlorhydrat, Sulfat oder Perchlorat zu gelangen, sind wenig befriedigend ausgefallen, so daß auf die Reingewinnung dieser Salze verzichtet wurde und nur ein Platin- und ein Golddoppelsalz dargestellt wurde.

Pt-Doppelsalz des Amidobenzilams, $(C_{21}H_{16}N_2O)_2 H_2PtCl_6$, dieses erhält man, wenn man die mit kalter konzentrierter Salzsäure bereitete Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt und die gelbe Fällung aus alkoholischer Salzsäure krystallisiert.

0,0442 g gaben 0,0085 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	18,9	19,2 %.

Au-Doppelsalz des Amidobenzilams, $(C_{21}H_{16}N_2O)HAuCl_4$, dieses krystallwasserfreie Salz wird analog dem Pt-Salz zunächst als gelbe amorphe Fällung erhalten und aus alkoholischer Salzsäure umkrystallisiert. Die hierbei zuerst sich abscheidenden Unreinheiten wurden zunächst durch Filtrieren getrennt, das Filtrat ergab dann gelblichgrüne Krystalle.

I. 0,0513 g gaben 0,0720 g CO_2, 0,0133 g H_2O und 0,0153 g Au.
II. 0,0846 g „ 0,0254 g Au.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	38,65	38,30	— %
H	2,61	2,88	— „
Au	30,2	29,83	30,02 „.

Einwirkung von Jodmethyl auf Amidobenzilam. Bei dem m-Amidolophin gelingt es, wie in der Einleitung erwähnt, durch Einwirkung von Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung im Rohr bei Wasserbadtemperatur ein gut krystallisierendes, zwei Jodatome enthaltendes Produkt zu erhalten, dessen Konstitutionserforschung besondere Schwierigkeiten bietet. In der Absicht, beim Amidobenzilam die Reaktion mit Jodmethyl vereinfachen zu können, da Amidobenzilam nur $1NH_2$ und 1N, Amidolophin hingegen $1NH_2$, 1NH und 1N enthält, sind die nachstehend beschriebenen Versuche unternommen, die leider den erwünschten Erfolg nicht boten. Bei dem Amidolophin bietet die Darstellung des Jodmethylreaktionsproduktes keinerlei Schwierigkeiten, dieselben treten erst auf bei der Konstitutionsforschung und beim Hofmannschen Abbau, während bei dem Jodmethylreaktionsprodukt des Amidobenzilams die Hauptschwierigkeit die Bereitung dieser Verbindung selbst bietet. Die Versuche sind sehr oft und unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt, haben aber sehr unerquickliche Produkte in der Regel gegeben. Es wurde kürzere oder auch längere Zeit das Amidobenzilam mit Jodmethyl und Methylalkohol im Rohr bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Um beim Abschmelzen des Rohres eine durch Zersetzung der Jodmethyldämpfe auftretende Jodabscheidung zu verhüten, wurde das Rohr erst mit dem Amidokörper beschickt, dann capillar verjüngt, erst Jodmethyl, dann Methylalkohol dadurch eingesaugt, daß man den unteren Rohrteil kühlt, während man die Flüssigkeit in den trichterförmigen Ansatz des oberen Rohrteiles eingießt und schließlich die Capillare abgeschmolzen. Da das Jodmethylreaktionsprodukt in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist, so ist versucht worden, durch wenig Methylalkohol oder auch durch Ätherzusatz eine krystallinische Abscheidung des Reaktionsproduktes nach dem Erkalten des Rohrinhaltes zu erzwingen, doch hat auch dieser Weg sich nicht bewährt. Man erhält immer, man mag noch so wenig Lösungs-

mittel anwenden, eine braune Lösung nach dem Erhitzen im Rohre, die beim Abdampfen ein braunes sprödes, zuweilen auch wohl mikrokrystallinisches Produkt liefert, dessen Reinigung an der leichten Löslichkeit scheitert. Neben einem hellgelben Jodmethylat konnte ein braungelbes, jodhaltiges Produkt schließlich isoliert werden, wenn man die alkoholische Lösung stehen läßt, schmierige Produkte, die sich beim Stehen abscheiden, häufig durch Filtrieren trennt und das erste nicht mehr schmierig sich absetzende Produkt sammelt. Dieses ist braungelb und mikrokrystallinisch und jodärmer als das Jodmethylat, das aus dem Filtrate beim allmählichen Verdünnen mit Wasser als eigelbe Fällung erhalten wird. In diesem speziellen Falle, wo die Darstellung des Jodmethylats glückte, wurde die Base mit nicht zu viel Jodmethyl, wenig Methylalkohol und etwas Äther 3—4 Stunden im Rohr bei Wasserbadtemperatur erhitzt, der Rohrinhalt abgedunstet, der Rückstand in mit Wasser verdünntem Methylalkohol gelöst und die Lösung in obiger Weise verarbeitet. Ein Versuch, ohne Anwendung von Druck durch bloßes Erhitzen am Rückflußkühler das Jodmethylat zu erhalten, gab kein befriedigendes Resultat. Das braungelbe mikrokrystallinische Produkt, dessen Abscheidung vor der des eigentlichen Jodmethylats erfolgte, zeigte den Schmp. 78°, schmolz fast 100° tiefer als letzteres.

0,1131 g gaben 0,0543 g AgJ.

Berechnet für $C_{24}H_{23}N_2OJ$:		Gefunden:
J	26,33	25,95 %.

In dieser wasserunlöslichen Verbindung, $C_{24}H_{23}N_2OJ$, könnte es sich möglicherweise um ein Jodmethylat eines Dimethylamidobenzilams, $C_{21}H_{14}NO(N(CH_3)_3)J$, handeln, da auch das Amidolophin ein braunes, aber besser krystallisierendes Produkt bildet, in dem man drei eingetretene Methylgruppen, allerdings neben zwei Jodatomen, annehmen muß. Leider war die Menge dieses niedrig schmelzenden Jodproduktes zu einer weiteren Aufklärung nicht ausreichend.

Jodmethylat des Amidobenzilams, $C_{21}H_{16}N_2O.CH_2J$. Um dieses handelt es sich in dem oben erwähnten gelben amorphen Produkte, das aus dem Filtrate der vorgenannten Jodverbindung beim Verdünnen mit Wasser sich ausscheidet. Es schmilzt bei 171°.

I. 0,0645 g gaben 0,1372 g CO_2 und 0,0260 g H_2O.
II 0,1085 g „ 0,0566 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	58,2	58,08	— %
H	4,18	4,47	— „
J	27,97	—	28,2 „.

Umsetzung des Jodmethylats mit feuchtem Silberoxyd. Als das vorgenannte, in Alkohol leicht lösliche Jodmethylat zwecks Aufspaltung des Oxazolringes in alkoholischer Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Silberoxyd einige Stunden im Kölbchen mit Steigrohr unter öfterem Schütteln auf dem Wasserbade erwärmt und dann die alkoholische Lösung vom Jodsilber durch Filtration getrennt wurde, zeigte die Lösung auf einem angefeuchteten Lackmuspapier nur äußerst schwach eine alkalische Reaktion. Die Lösung wurde nach dem Verdünnen mit Wasser durch Erhitzen vom Alkohol befreit und auf Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid schließlich ein Platinsalz erhalten. Aus heißer verdünnter Salzsäure konnte dieses Platinsalz in orangeroten, glänzenden Nadeln vom Schmp. 240° erhalten werden.

I. 0,0457 g gaben 0,0621 g CO_2, 0,0134 g H_2O und 0,0107 g Pt.
II. 0,0525 g „ 0,0708 g CO_2, 0,0162 g H_2O „ 0,0126 g Pt.
III. 0.0525 g „ nach Dennstedt 0,0551 g AgCl.
IV. 0,0511 g „ 2,8 ccm N bei 21° und 764 mm.

	Berechnet für $(C_{13}H_{14}N_2O)_2H_2PtCl_6$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C	37,2	37,05	36,78	—	— %
H	3,58	3,2	3,4	—	— „
Pt	23,3	23,4	24,0	—	— „
Cl	25,4	—	—	25,97	— „
N	6,7	—	—	—	7,12 „.

Es liegt in dem analysierten Salze ein Platinsalz $(C_{13}H_{14}N_2O)_2H_2PtCl_6$ vor, dem vermutlich eine Base $C_{13}H_{14}N_2O$ zugrunde liegt, da die gefundenen Werte sich am besten mit dieser Formel in Einklang bringen lassen. Daß der Oxazolring über das Jodmethylat des Amidobenzilams, $C_{22}H_{19}N_2OJ$, eine Sprengung erfahren haben muß, ist ohne weiteres zu ersehen. Unverständlich ist bei dieser Formel nur die Zahl der 13 C-Atome, da man hierfür unter Berücksichtigung der Jodmethylatformel keine passende oder nur einigermaßen ein-

leuchtende Erklärung finden kann. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem Hofmannschen Abbau, der bei dem Jodmethylreaktionsprodukt des m-Amidolophins ausgeführt worden ist und über den an anderer Stelle berichtet ist. In diesem Falle, wo sowohl eine gut krystallisierende Base sowie ein krystallinisches Platinsalz zur Ermittlung der Formel der Spaltbase zur Verfügung standen, ist dieser Zweck nicht bisher erreicht worden. Die ursprüngliche Annahme, daß der Hofmannsche Abbau in der Benzilamreihe sich einfacher als in der Lophinreihe gestalten würde, hat sich ebenfalls nicht bestätigt. Wäre das Ziel erreicht worden, so hätte man möglicherweise aus der Konstitution der Spaltbase einen Rückschluß auf die Stellung der Amidogruppe im Amidobenzilam bzw. der Nitrogruppe im Mononitrobenzilam ziehen können. So bleibt es bisher unentschieden, ob im Mononitrobenzilam die NO_2-Gruppe in der α-, β- oder μ-Phenylgruppe in p-Stellung eingetreten ist, nachdem auch hier analog der Trinitroverbindung ein Ersatz des O im Oxazolring durch NH bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak oder Chlorzinkammoniak im Rohr bei 200—230° sich als nicht durchführbar erwiesen hat.

Da die Reaktion zwischen Amidobenzilam und Jodmethyl ein nur schwierig zu fassendes Produkt ergeben hatte, so ist schließlich die Einwirkung von Benzylchlorid auf den Amidokörper untersucht worden, hat aber nicht zu einer halogenhaltigen Verbindung, sondern direkt zum Dibenzylderivat geführt, dessen Spaltung mit Säure über die Stellung der Amidogruppe keinen Aufschluß ergeben hat.

Dibenzylverbindung des Amidobenzilams, $C_{21}H_{14}NO.N(CH_2C_6H_5)_2$. Zu dieser Verbindung gelangt man direkt, wenn man Amidobenzilam (1 g) mit 40 Tropfen Benzylchlorid und etwas Alkohol 2 Stunden im Rohr im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach Ablauf des Erhitzens bildet der Rohrinhalt eine rötlichweiße Masse, die aus Eisessig in rötlichweißen Nadeln vom Schmp. 182° erhalten werden kann.

I. 0,0536 g gaben 0,1673 g CO_2 und 0,0269 g H_2O.
II. 0,0850 g „ 0,2656 g CO_2 „ 0,0414 g H_2O.

	Berechnet für $C_{35}H_{28}ON_2$:	Gefunden: I.	II.
C	85,34	85,13	85,22 %
H	5,17	5,57	5,41 „ .

Es war hier auffallend, daß die analysierte Verbindung chlorfrei war, denn F. R. Japp und W. B. Davidson[1]), die auf Lophin Benzylchlorid einwirken ließen, haben neben einem Benzyllophin auch ein Benzylchloridadditionsprodukt des letzteren erhalten können.

Die oben analysierte Dibenzylverbindung wurde zwecks Spaltung mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 240° erhitzt. Ein Spaltungsprodukt ließ sich jedoch nicht isolieren, da eine tiefer greifende Zersetzung eingetreten war.

Diazotierung des Amidobenzilams. Dieselbe erreicht man am besten, wenn man die Base mit konzentrierter Salzsäure übergießt, mit verdünnter Salzsäure verdünnt, die berechnete Nitritmenge langsam ohne Eiskühlung zufügt und dann durch öfteres Eintauchen des Gefäßes in warmes Wasser die Temperatur auf 50—60° hält. Eventuell nicht gelöstes Chlorhydrat der Base verschwindet hierbei, die Lösung ist erst gelb, dann schließlich tief orangegelb gefärbt. Daß Diazotierung erfolgt ist, wurde durch Bereitung eines Kupplungsproduktes mit β-Naphthol bewiesen. Dieses Benzilamazo-β-naphthol, $(C_{21}H_{14}NO)N_2C_{10}H_6OH$, wird als rotes amorphes Produkt beim Zusammengeben der obigen Diazoniumsalzlösung mit einer alkalischen β-Naphthollösung erhalten. Eine N-Bestimmung zeigt, daß es sich um diesen Azokörper handelt.

0,0563 g gaben 4,4 ccm N bei 20° und 760 mm.

Berechnet für $C_{31}H_{21}N_3O_2$:	Gefunden:
N 8,99	9,19 %.

Oxybenzilam, $C_{21}H_{14}NO(OH)$. Erhitzt man die obige Diazoniumsalzlösung längere Zeit, so beginnt bei 80° die Verbindung sich zu zersetzen und liefert ein ziemlich klebriges Produkt, das man am besten so reinigt, daß man es in alkoholischer Kalilauge löst und die Lösung mit Salzsäure und viel Wasser versetzt. Es fällt dann die Oxyverbindung in Form eines gelbbraunen amorphen Niederschlages aus, dessen Krystallisation bisher nicht gelungen ist. Die Verbindung schmilzt bei 205°, ist in wäßriger Lauge unlöslich, in alkoholischer Lauge aber löslich.

---

[1]) Chem. News **69**, 118 und Chem. Zentralbl. **1894**, I, 733.

0,0502 g gaben 0,1478 g CO_2 und 0,0230 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{15}NO_2$:		Gefunden:
C	80,51	80,30 %
H	4,79	5,09 „ .

Die relativ große Beständigkeit hat das oben erwähnte Diazoniumsalz des Benzilams mit dem des Lophins gemein, doch zeigen beide Diazoniumsalze einen wesentlichen Unterschied in ihrem Verhalten gegenüber SO_2-Gas. Leitet man letzteres in die Lösung des Diazoniumsalzes des Lophins ein, so kommt man zur Sulfosäure des Lophins, während die gleiche Behandlung des Diazoniumsalzes des Benzilams zu einem gelben, S-freien Reaktionsprodukte führte. Es entsteht beim Einleiten sofort ein reichlicher Niederschlag, der, wiewohl er in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich ist, aus keinem derselben bisher krystallinisch erhalten werden konnte. Es macht ferner den Eindruck, als wenn es sich nicht um ein einheitliches Produkt handelt, denn bei drei Versuchsreihen wurden zweimal Produkte vom Schmp. 145°, einmal ein Produkt vom Schmp. 195° erhalten, die alle drei schwefelfrei sich erwiesen. Das Produkt vom Schmp. 145° war in heißer Salzsäure löslich, gab mit Natronlauge eine bei 191° schmelzende Fällung, deren Menge aber nicht derjenigen des gelösten Produktes entsprach. Das Produkt vom Schmp. 195° war in Säure löslich, durch Alkali fällbar und zeigte einen N-Gehalt von 12,8%, während das dritte Produkt vom Schmp. 145° nur teilweise in Säure löslich war und einen N-Gehalt von 10,05% ergab. Ob es sich in diesen Produkten um ein mehr oder weniger verunreinigtes Hydrazin handelt, konnte noch nicht entschieden werden.

Über die Kondensationsprodukte des m- und o-Nitrobenzaldehyds mit o-Methoxychinaldin.

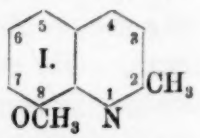
Von

J. Tröger und **J. Danehl.**

(Eingegangen am 25. März 1925.)

Durch die von J. Tröger und E. Dunker[1]) ausgeführten Kondensationsversuche, bei denen Oxy- und Methoxychinoline mit α- oder γ-ständiger CH_3-Gruppe in ihrem Verhalten gegen gewisse aromatische Aldehyde studiert sind, ist festgestellt, daß, wenn OH oder OCH_3 im Pyridinkern stehen, die Kondensationsprodukte nur dann zur Salzbildung befähigt sind, wenn diese Gruppen in γ-Stellung sich befinden, also bei γ-Oxy- und γ-Methoxychinaldinderivaten, während die Salzbildung bei α- und β-Oxy- und Methoxymethylchinolinderivaten unterbleibt.

Die große Mehrzahl dieser Kondensationsprodukte mit OH oder OCH_3 im Pyridinkern ist amorph und schwer rein zu gewinnen, während bei Produkten, die OCH_3 im Benzolkern aufweisen, die Kondensation und Reinigung leichter gelingt. Dieses konnte in der zitierten Arbeit an dem o-Methoxychinaldin oder 2-Methyl-8-methoxychinolin (Formel I) gezeigt werden, mit dem sowohl Stilbazole als auch Alkine entstanden. Die erwähnten Versuche mit dem o-Methoxychinaldin erstrecken sich auf Benz-, Salicyl-, Anis-, Protocatechualdehyd, Piperonal und Vanillin. Man kommt auch hier meist zu amorphen Basen, kann aber aus diesen krystallisierte Salze oder Doppelsalze bereiten. Stilbazole, d. h. Kondensationsprodukte, die unter Wasseraustritt entstehen, wurden mit und ohne Chlorzink gewonnen, Alkine, d. h. Kondensationsprodukte ohne Wasserabspaltung, können entstehen, wenn man ohne Chlorzink arbeitet. Alkine haben durchweg ausgeprägten basischen Charakter, der nur bei dem mit Salicylaldehyd gewonnenen Produkte durch die im Aldehyd anwesende Phenolgruppe so weit geschwächt



[1]) Dies. Journ. [2] **109**, 88 (1925).

ist, daß eine Salzbildung nicht mehr eintritt. In der Erwartung, daß man bei Anwendung von Nitrobenzaldehyden vielleicht noch günstigere Resultate bei der Kondensation mit dem o-Methoxychinaldin würde erzielen können, sind die in der vorliegenden Arbeit niedergelegten Versuche ausgeführt worden. Diese Erwartung fand ihre Bestätigung. Die Kondensationsprodukte sind gut krystallisierende Körper von ausgeprägt basischem Charakter und zur Salz- und Doppelsalzbildung befähigt. Leicht zu erhalten in Form von sehr gut krystallisierenden Verbindungen sind die Jodalkylate, die auch von dem Ausgangskörper, dem o-Methoxychinaldin, dargestellt und in ihrem Verhalten gegen Silberoxyd bzw. Alkali untersucht worden sind. Bekanntlich entstehen Chinaldone aus den Jodmethylaten der Chinaldine bei Einwirkung von alkalischen Mitteln und die Lepidone aus Oxylepidin und seinen Äthern beim Erhitzen mit Alkyljodid und Natriumäthylat. Dieser Fall ist für die in dieser Arbeit untersuchten Jodmethylate ausgeschlossen, da diese ihre OCH_3-Gruppe im Benzolkern enthalten, während zur Chinaldon- oder Lepidonbildung nur Jodmethylate solcher Chinolinderivate befähigt sind, die OCH_3 in α- oder γ-Stellung des Pyridinkerns besitzen, wenigstens solange man sich zur Umsetzung dieser Jodalkylate schwach oder stärker basischer Mittel (AgOH, $NaHCO_3$, C_2H_5ONa) oder des bloßen Erhitzens bedient. Auf letzterem Wege ist aber auch eine Abwanderung des Alkyls aus dem Jodalkylat des Chinolins in α- oder γ-Stellung möglich, wie die Bildung des α- und γ-Äthylchinolins beim Erhitzen von Chinolinjodäthylat auf 280—290° lehrt. Daß es aber auch N-Methylchinolone gibt, die OR im Benzolkern enthalten, wird durch die Versuche von J. Howitz und K. Witte[1]) bewiesen, wonach bei der Oxydation des Jodmethylats des ana-Chlor-p-äthoxychinolins in stark alkalischer Ferricyankaliumlösung das ana-Chlor-p-äthoxychinolon entsteht. Der Vorgang ist aber hier, ebenso wie das Reagens, mit dem die Bildung des Chinolons erzielt wird, ein ganz anderer. Das OR im Benzolkern bleibt hierbei unversehrt, nur die α-ständige CH-Gruppe geht durch das Oxydans in CO über, während dem am N haftenden CH_3J das Jod entzogen wird. Daß aus den

[1]) Ber. 38, 1260 (1905).

Jodalkylaten des o-Methoxychinaldins und dessen Aldehydkondensationsprodukten mit Silberoxyd oder basischen Agenzien ein Chinolon entstehen könnte, ist trotz der großen Nähe des o-ständigen OCH_3 zum Stickstoff von vornherein ausgeschlossen, da eine orthoständige CO-Gruppe, die bei der Chinolonbildung entstehen müßte, sich mit den Bindungen nicht in Einklang bringen läßt, solange man an der 3- und 5-Wertigkeit des Stickstoffs festhält. Es ist also bei der geplanten Umsetzung der Jodmethylate nur mit der Bildung einer Ammoniumbase oder deren Spaltungsprodukten zu rechnen. Dies lehrt denn auch der Versuch, denn bei den Jodalkylaten des o-Methoxychinaldins resultierte eine Alkylammoniumbase, die durch Salze charakterisiert werden konnte. Geht man hingegen von den Kondensationsprodukten des o-Methoxychinaldins mit o- oder m-Nitrobenzaldehyd aus und behandelt deren Jodalkylate analog, so bleibt die für eine Ammoniumbase charakteristische alkalische Reaktion aus und man kommt zu einem Stilbazol zurück, auch dann, wenn man von dem Jodalkylat eines Alkins ausgegangen ist. Es muß also aus der intermediär entstandenen Ammoniumbase ein Alkohol und, wenn man vom Alkin ausgegangen ist, auch noch Wasser abgespalten werden, um das Stilbazol zu erhalten. Auffallend ist, daß die Umsetzung zwischen o-Methoxychinaldin und o- bzw. m-Nitrobenzaldehyd nicht immer analog verläuft. Bei dem m-Nitrobenzaldehyd glückt sowohl die Darstellung des Stilbazols als auch die des Alkins, und zwar die des ersteren auch ohne Anwendung von Chlorzink. Beim o-Nitrobenzaldehyd ist die Bereitung des Stilbazols bisher nicht möglich gewesen, da bei Anwendung von Chlorzink bei höherer Temperatur Zersetzung erfolgt, bei niederer Temperatur aber das Alkin entsteht.

Experimenteller Teil.

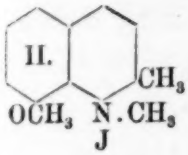
Die Darstellung des o-Methoxychinaldins geschah nach der Methode von O. Doebner und W. v. Miller[1]) aus o-Anisidin, Paraldehyd und Salzsäure. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes erhält man zunächst eine von öligen Bestandteilen durchsetzte feste Masse. Letztere wird durch Aufstreichen auf

[1]) Ber. 17, 1707 (1884).

Tonteller so gut wie möglich von den öligen Beimengungen getrennt und schließlich durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt. Auf diese Weise erhält man das o-Methoxychinaldin in Form weißer Krystalle vom Schmp. 125°.

Jodmethylat des o-Methoxychinaldins, $C_{12}H_{14}NOJ$ (Formel II). Dieses bisher noch unbekannte Jodmethylat erhält man, wenn man o-Methoxychinaldin mit Jodmethyl und Methylalkohol 3—4 Stunden im Rohr bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Bei Darstellung dieses sowie aller folgender Jodalkylate ist, um eine beim Zuschmelzen des Rohres leicht eintretende Jodabscheidung zu verhüten, ein kleiner Kniff angewendet worden, über den schon an anderer Stelle[1]) berichtet worden ist und der den Vorteil bietet, daß man auch kleine Rohrenden zum Einschließen benutzen kann, ohne Jodabscheidung befürchten zu müssen. Bereits schon während des Erhitzens im Wasserbade beobachtet man bei Darstellung des vorgenannten Jodmethylats die Abscheidung von roten Kryställchen, deren Menge nach dem Erkalten des Rohres zunimmt. Wird nach vollendeter Umsetzung das gebildete Jodmethylat nach dem Sammeln mit Alkohol nachgewaschen, so erhält man goldgelbe, lange spießige, meist kreuzweise übereinander liegende Nadeln, die schon, ohne nochmals umkrystallisiert zu werden, analysenrein sind. Das Jodmethylat zeigt den Schmp. 184° und ist in heißem Wasser leicht löslich; aus Alkohol kann man es umkrystallisieren.

II.

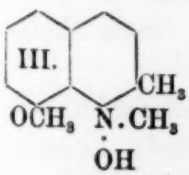


0,1084 g gaben 0,0807 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	40,28	40,09 %.

Methylammoniumbase des o-Methoxychinaldins, $C_{12}H_{15}NO_2$ (Formel III), entsteht, wenn man die wäßrige Lösung des obigen Jodmethylats mit der berechneten Menge frisch gefällten Silberoxyds, das man gut ausgewaschen hat, bei Wasserbadwärme unter häufigem Schütteln behandelt. Nach vollendeter Umsetzung zeigte das Filtrat vom Jodsilber eine rötliche Färbung und deutlich alkalische Reaktion. Da aus dieser alkalischen Flüssigkeit ein festes Produkt nicht

III.



[1]) Dies. Journ. [2] **110**, 80 (1925).

abgeschieden wurde, so sind zur weiteren Charakterisierung dieser Base zwei Doppelsalze bereitet worden.

Golddoppelsalz, $C_{12}H_{14}NOCl.AuCl_3$. Dieses Salz erhält man sofort krystallisiert, wenn man zu der obigen alkalischen Lösung Salzsäure und Goldchlorid gibt. Hierbei erhält man lange gelbbraune Nadeln.

0,1246 g des krystallwasserfreien Salzes gaben 0,1242 g CO_2, 0,0242 g H_2O und 0,0464 g Au.

	Berechnet:	Gefunden:
C	27,32	27,18 %
H	2,68	2,17 „
Au	37,40	37,24 „ .

Quecksilberchloridsalz, $(C_{12}H_{14}NOCl)_2HgCl_2$, bildet sich, wenn man die mit Salzsäure angesäuerte Lösung der Methylammoniumbase mit Quecksilberchlorid versetzt. Es scheidet sich sofort in gelbgrünlichen Nadeln ab.

0,0745 g gaben 0,0242 g HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	27,91	28,08 %.

Jodäthylat des o-Methoxychinaldins, $C_{13}H_{16}NOJ$, analog dem Jodmethylate bereitet, bildet es gelbe, in Wasser leicht lösliche, sehr kleine, häufig sternförmig angeordnete Nädelchen vom Schmp. 208—209°. Dieses Jodäthylat ebenso wie das Jodmethylat reizen stark zum Niesen.

0,0821 g gaben 0,0582 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	38,56	38,32 %.

Äthylammoniumbase des o-Methoxychinaldins, $C_{13}H_{17}NO_2$. Auch hier zeigt das Auftreten der stark alkalischen Reaktion die Bildung der genannten Base an, wenn man die wäßrige Lösung des Jodäthylats mit der berechneten Menge von Silberoxyd in der Wärme behandelt und dann vom Jodsilber abfiltriert. Die Existenz dieser Base wird durch nachstehende Doppelsalze bewiesen.

Goldsalz, $C_{13}H_{16}NOCl.AuCl_3$. Zur Bereitung dieses Doppelsalzes wurde die stark alkalisch reagierende Lösung der Base nach dem Ansäuern mit HCl auf ein kleines Volumen eingeengt und dann erst mit Goldchlorid versetzt. Die Fällung zeigt unter dem Mikroskope goldgelbe, eigenartig geformte Krystalle. Diese erscheinen als Blättchen, die durch ihre abgerundeten Zacken zuweilen handähnliche Gebilde darstellen.

0,0799 g gaben 0,0848 g CO_2, 0,0220 g H_2O und 0,0292 g Au.

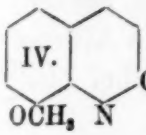
	Berechnet:	Gefunden:
C	28,38	28,94 %
H	2,98	3,08 „
Au	36,43	36,54 „ .

Quecksilberchloridsalz, $(C_{13}H_{16}NOCl)_2HgCl_2$, aus der mit HCl angesäuerten Lösung der Base fällt Quecksilberchlorid gelblichgrüne lange Nadeln.

0,2687 g gaben 0,0841 g HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	26,86	26,98 %.

m-Nitrobenzal-o-methoxychinaldin, $C_{18}H_{14}N_2O_3$ (Formel IV). Werden äquivalente Mengen von m-Nitrobenzaldehyd und o-Methoxychinaldin im Rohr 3—4 Stunden auf 180° erhitzt, so bildet der Rohrinhalt nach dem Erkalten eine rotbraune zähe Masse, die sich beim längeren Erhitzen mit Wasser und verdünnter Salzsäure vollständig löst, ein Zeichen, daß die Umsetzung nahezu quantitativ verläuft, da sonst m-Nitrobenzaldehyd ungelöst zurückbleiben müßte. Beim Erkalten scheidet die tiefbraun gefärbte Lösung das Chlorhydrat des Kondensationsproduktes in Form einer voluminösen gelben filzigen Masse ab. Wird dieses Chlorhydrat nach dem Absaugen in Wasser gelöst und die Lösung in Natronlauge filtriert, so scheidet sich die Base zunächst als eine klebrige Masse ab, die aber beim Stehen erhärtet und, aus Alkohol umkrystallisiert, gelbbraune durchsichtige rhombische, stark lichtbrechende Krystalle vom Schmp. 154° liefert. Zu demselben Produkte kommt man, wenn äquivalente Mengen von m-Nitrobenzaldehyd und o-Methoxychinaldin 12 Stunden im Rohr im siedenden Wasserbade erhitzt werden. Durch die Analyse wird bewiesen, daß ein Stilbazol und nicht ein Alkin entstanden ist, wiewohl die Kondensation ohne Chlorzink erfolgte.

IV. 

I. 0,1389 g gaben 0,3609 g CO_2 und 0,0625 g H_2O.
II. 0,1257 g „ 0,3248 g CO_2 „ 0,0568 g H_2O.
III. 0,1615 g „ 12,75 ccm N bei 13° und 753 mm.

	Berechnet für Alkin $OCH_3.C_9H_5N.CH_2.CH(OH)C_6H_4NO_2$:	Stilbazol $C_{18}H_{14}N_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	66,65	70,57	70,86	70,47	— %
H	4,97	4,61	5,03	5,05	— „
N	8,64	9,15	—	—	9,20 „.

Chlorhydrat, $C_{18}H_{14}N_2O_3.HCl$, erhält man am besten, wenn man die Base in einem Gemisch von konzentrierter Salzsäure mit wenig Alkohol in der Wärme löst und rasch filtriert. Man erhält es so in haarfeinen kleinen Nädelchen, die, im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, kein Krystallwasser erkennen ließen. Zur Chlorbestimmung wurde eine ammoniakalische Digestion des Chlorhydrats verwendet.

0,1835 g gaben 0,0770 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	10,35	10,38 %.

Platinsalz, $(C_{18}H_{14}N_2O_3)_2H_2PtCl_6$. Dasselbe erhält man sofort in kleinen goldgelben rhombischen Krystallen, wenn man die Base in einem Gemisch von Alkohol und wenig konzentrierter Salzsäure löst und hierzu Platinchlorid gibt. In Alkohol ist dasselbe schwer löslich. Zur Analyse diente das bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Salz.

I. 0,1154 g gaben nach Dennstedt 0,1779 g CO_2, 0,0375 g H_2O, 0,0956 g AgCl und 0,0219 g Pt.
II. 0,1074 g gaben 0,0205 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	42,27	42,04	— %
H	2,96	3,64	— „
Cl	20,81	20,49	— „
Pt	19,09	18,89	19,09 „.

Quecksilberchloridsalz, $(C_{18}H_{14}N_2O_3)_2H_2HgCl_4$. Versetzt man die heiße Lösung der Base in einer hinreichenden Menge wäßriger Salzsäure mit Quecksilberchlorid, so scheidet sich auf Zusatz desselben das Doppelsalz in Form hellgelber winziger Nädelchen ab. Zur Analyse wurde es in verdünnter Salzsäure unter Zusatz von etwas Eisessig gelöst, in die noch heiße Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet, das gefällte Sulfid dann in Königswasser gelöst, der Abdampfrückstand mit Salzsäure aufgenommen, HgS von neuem ausgefällt und mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol gewaschen.

0,0841 g gaben 0,0201 g HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	20,96	20,60 %.

Zinnchlorürdoppelsalz, $(C_{18}H_{14}N_2O_3)_2.H_2SnCl_4$, analog dem Quecksilberchloridsalz bereitet, bildet es goldgelbe, zu langen Büscheln angeordnete spießige Nadeln. Zur Analyse diente das bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Salz, aus dessen salzsaurer Lösung SnS gefällt wurde, das in SnO_2 übergeführt wurde.

0,0725 g gaben 0,0126 g SnO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
Sn	13,56	13,69 %.

Jodmethylat, $C_{18}H_{14}N_2O_3.CH_3J$. Dieses bildet sich aus der Base, wenn man dieselbe in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl im Rohr mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt. Schon während des Erhitzens beginnt die Abscheidung desselben in großen hexagonalen gelbbraunen, stark lichtbrechenden Prismen, die bei 205° schmelzen. Die nach dem Erkalten des Rohres gesammelten Krystalle waren nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen analysenrein.

I. 0,1012 g gaben 0,1898 g CO_2 und 0,0364 g H_2O.
II. 0,0926 g „ 0,0486 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	50,90	51,15	— %
H	3,82	4,02	— „
J	28,33	—	28,37 „.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Jodmethylat. Da sowohl das Jodmethylat als auch das Jodäthylat in Alkohol schwer löslich sind und das Jodäthylat in alkoholischer Lösung mit Silberoxyd infolge des Nichteintretens einer alkalischen Reaktion die Bildung einer quaternären Ammoniumbase ausschloß, so ist das Jodmethylat anstatt mit Silberoxyd mit alkoholischer Kalilauge behandelt worden. Hierbei ging das in Alkohol schwer lösliche Jodmethylat relativ leicht in Lösung. Verdünnt man letztere mit Wasser, so entsteht ein hellgelbes Produkt, das nach wiederholtem Umkrystallisieren sich als die Base erwies, die zur Bereitung des Jodmethylats gedient hatte. Es ist entweder durch die Einwirkung der Lauge das Jodmethyl direkt abgespalten oder die intermediär entstandene Ammoniumbase hat unter Abspaltung von Methylalkohol die Base ergeben. Die entsprechenden, beim Jodäthylat mit Silberoxyd ausgeführten Versuche gaben gleichfalls die Base. Man muß hieraus schließen, daß durch Einführung eines Nitrobenzalrestes in die α-ständige Methylgruppe die Bildung einer Ammoniumbase aus den entsprechenden Jodalkylaten entweder unmöglich ist oder ihre Beständigkeit nur eine sehr geringe ist.

Jodäthylat, $C_{18}H_{14}N_2O_3.C_2H_5J$. Die Darstellung dieser Verbindung geschah in der Erwartung, daß diese vielleicht in Alkohol leichter löslich sein könnte als das Jodmethylat, was

der Versuch nicht bestätigte. Die Bereitung des Jodäthylats erfolgte analog der des Jodmethylats durch Erhitzen mit Äthyljodid in alkoholischer Lösung. Schon während des Erhitzens schied sich die Verbindung in tief orangeroten regulären Krystallen ab, die bei 210° schmolzen, in Alkohol schwer löslich waren und nach dem Sammeln, Waschen mit Alkohol und Trocknen direkt analysiert werden konnten.

I. 0,1020 g gaben 0,1944 g CO_2 und 0,0386 g H_2O.
II. 0,1194 g „ 0,0601 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	51,95	51,98	— %
H	4,14	4,24	— „
J	27,46	—	27,21 „.

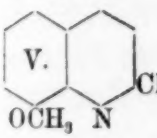
Einwirkung von Silberoxyd auf das Jodäthylat. Wird letzteres in einer hinreichenden Menge Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, gelöst und diese Lösung bei Wasserbadtemperatur mit der berechneten Menge Silberoxyd unter häufigem Schütteln behandelt, so erhält man aus dem Filtrat vom Jodsilber nach Aufarbeitung der alkoholischen Lösung das Stilbazol vom Schmp. 154°.

Reduktionsversuche des m-Nitrobenzal-o-methoxychinaldins. Durch diese Versuche sollte ermittelt werden, ob außer der Reduktion des NO_2 zu NH_2 noch eine Hydrierung des Stilbazols zu Stilbazolin erfolgt. Durch andere im hiesigen Laboratorium ausgeführte Versuche ist nämlich festgestellt, daß die Benzalverbindung eines β-Arylsulfonchinaldins durch Zinn und Salzsäure zu einem Py-Tetrahydrostilbazolin reduziert wird. Das β-ständige RSO_2-Radikal wird als Thiophenolderivat eliminiert, das Stilbazol geht durch Aufnahme von 2 H in ein Stilbazolin und der Pyridinkern[1]) in einen tetrahydrierten Kern über. Obgleich nun die zu den Reduktionsversuchen dienende Nitroverbindung sich in Salzsäure in der Wärme leicht löst, so ist es leider bisher nicht gelungen, ein einigermaßen brauchbares Reduktionsprodukt zu erhalten. Als die Nitroverbindung in ganz konzentrierte Zinnchlorürlösung eingetragen und damit erwärmt wurde, war ein Verschwinden der Nitroverbindung nicht zu konstatieren. Erhitzt man die Nitroverbindung mit Blattzinn in salzsaurer Lösung, so ist tagelanges

[1]) Nach neueren Versuchen entstehen neben den Py-Tetrahydroverbindungen auch Bzl.-Tetrahydroverbindungen in geringer Menge.

Erhitzen über freier Flamme nötig, um zu einer entfärbten Lösung zu kommen, d. h. eine Reduktion wahrzunehmen. Rascher tritt eine solche Entfärbung bei Anwendung von Zinkstaub in Eisessigchlorwasserstofflösung ein, doch konnte aus den entfärbten Lösungen nach dem Entzinken oder Entzinnen niemals ein einwandfreies Reduktionsprodukt erhalten werden. Ganz abgesehen davon, daß die Beseitigung des Zinks oder Zinns Schwierigkeiten bietet, sind auch die schließlich resultierenden Produkte von schleimiger Beschaffenheit, leicht oxydabel und entstehen in unzureichenden Mengen. Dies war der Grund, weswegen diese Reduktionsversuche, die viel Zeit und Mühe in Anspruch genommen, nicht zum Abschluß gekommen sind.

Kondensation des o-Methoxychinaldins mit m-Nitrobenzaldehyd in Gegenwart von Wasser. m-Nitrophenyl-o-methoxychinaldinalkin, $C_{18}H_{16}N_2O_4$ (Formel V).



Zu diesem Alkin gelangt man, wenn äquivalente Mengen der genannten Komponenten mit etwas Wasser ($^1/_2$ ccm auf 1 g Chinaldin) 20 Stunden im Rohr im Wasserbade erhitzt werden. Der Rohrinhalt löste sich leicht in heißer, mäßig verdünnter Salzsäure, schied das Chlorhydrat aus der Lösung beim Erkalten ab und gab das Chlorhydrat mit Alkali das freie Alkin. Dieses, aus Alkohol krystallisiert, bildet goldgelbe rhombische Krystalle vom Schmp. 164°, es schmilzt also nur 10° höher als die entsprechende H_2O-ärmere Verbindung das Stilbazol. Bei diesem Alkin wurde beim Umkrystallisieren zuweilen die auffallende Beobachtung gemacht, daß aus den gelben rhombischen Krystallen lange, rein weiße Nadeln resultierten, die beim Verbleiben in der Mutterlauge sowie auch beim Liegen an der Luft in feuchtem Zustande die gelben rhombischen Krystalle zurücklieferten. Es sind die gelben und weißen Krystalle mechanisch getrennt worden, doch konnte bisher an den weißen Krystallen kein anderer Schmelzpunkt als der, welcher bei den gelben Krystallen beobachtet worden ist, ermittelt werden. Um ein Hydrat handelt es sich in den weißen Krystallen nicht, da bei einem quantitativen Versuche 0,0893 g der weißen Krystalle beim längeren Erhitzen auf 105° nur einen Gewichtsverlust von 0,0003 g ergaben. Solche bei 105° getrocknete Kry-

stalle konnten wochenlang aufbewahrt werden, ohne in die gelbe Form umgewandelt zu werden. Um eine cis-, trans-Form, wie sie in allerletzter Zeit bei Stilbazolen festgestellt ist, kann es sich bei dem vorliegenden Alkin nicht handeln, ob eine Dimorphie vorliegt, müssen weitere Versuche erst entscheiden.

I. 0,1110 g gaben 0,2712 g CO_2 und 0,0514 g H_2O.
II. 0,1501 g „ 0,3676 g CO_2 „ 0,0654 g H_2O.

	Berechnet für Stilbazol:	Alkin:	Gefunden: I.	II.
C	70,57	66,65	66,64	66,79 %
H	4,61	4,97	5,18	4,87 „ .

Chlorhydrat, $C_{18}H_{16}N_2O_4.HCl$, wird aus der heiß filtrierten Lösung der Base in mäßig verdünnter Salzsäure in Form goldgelber feiner Nädelchen erhalten.

0,0949 g gaben 0,0382 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	9,83	9,96 % .

Goldsalz, $C_{18}H_{16}N_2O_4.HAuCl_4$, entsteht auf Zusatz von Goldchlorid zur Lösung des Chlorhydrats erst als ölige Fällung, die nach Zusatz von etwas Alkohol in der Wärme gelöst, beim Erkalten goldgelbe rhombische Krystalle gab.

0,1515 g gaben 0,1814 g CO_2, 0,0384 g H_2O und 0,0448 g Au.

	Berechnet:	Gefunden:
C	32,53	32,65 %
H	2,58	2,83 „
Au	29,67	29,57 „ .

Platinsalz, $(C_{18}H_{16}N_2O_4)_2H_2PtCl_6$. Dieses erhält man sofort in goldgelben breiten Nadeln, die zu sternförmigen Drusen vereinigt sind, wenn man die Chlorhydratlösung mit Platinchlorid versetzt.

0,1461 g gaben nach Dennstedt 0,2180 g CO_2, 0,0494 g H_2O; 0,1187 g AgCl und 0,0273 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
C	40,83	40,69 %
H	3,24	3,78 „
Cl	20,10	20,10 „
Pt	18,44	18,69 „ .

Jodäthylat, $C_{18}H_{16}N_2O_4.C_2H_5J$, wird analog dem Jodäthylat des Stilbazols gewonnen. Schon während des Erhitzens scheiden sich tief orangerote Krystalle ab, die nach dem Sammeln, Nachwaschen mit Alkohol und Trocknen sofort analysenrein sind. Sie schmelzen bei 214°.

0,1409 g gaben 0,0687 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	26,43	26,36 % .

Einwirkung von Silberoxyd auf das Jodäthylat. Wird die tief orangefarbene alkoholische Lösung des Jodäthylats bei Wasserbadtemperatur mit der berechneten Menge Silberoxyd unter häufigem Umschütteln zur Umsetzung gebracht, so schlägt die Farbe der Lösung allmählich nach Gelb um, das Filtrat vom Jodsilber zeigt feuchtem Lackmuspapier gegenüber neutrale Reaktion und scheidet die goldgelben Krystalle des bei 154° schmelzenden Stilbazols ab. Eine Ammoniumbase ist also nicht entstanden, oder, wenn sie vorübergehend aufgetreten, sofort unter Abgabe von Äthylalkohol zerfallen. Gleichzeitig ist aber auch durch Wasserabspaltung aus dem Alkin das Stilbazol entstanden.

Reduktionsversuche des Alkins vom Schmp. 164°. Dieselben verliefen nicht besser als die bei dem Stilbazol ausgeführten Versuche. Es konnten nur braunrote humusartige Niederschläge von gallertartiger Beschaffenheit erhalten werden.

Kondensation von o-Methoxychinaldin mit o-Nitrobenzaldehyd. o-Nitrophenyl-o-methoxychinaldinalkin, $C_{18}H_{16}N_2O_4$. Während man beim m-Nitrobenzaldehyd, wenn man ohne Wasserzusatz kondensiert, nur das Stilbazol erhält, scheinen beim o-Nitrobenzaldehyd unter denselben Bedingungen zunächst Gemenge von Stilbazol und Alkin bzw. verunreinigtem Alkin zu entstehen. Als äquivalente Mengen der Komponenten im Rohr 3—4 Stunden im Ölbade auf 180° gehalten wurden, bildete der Rohrinhalt nach dem Erkalten eine rotbraune zähe Masse, die beim längeren Erhitzen mit verdünnter Salzsäure vollständig in Lösung ging. Aus der tief rotbraunen Lösung schied sich ein Chlorhydrat in Form eines hellgelben Krystallfilzes ab, aus dem mit Natronlauge die freie Base erst als klebriges, aber bald erhärtendes Produkt erhalten wurde. Beim Umkrystallisieren desselben aus Alkohol resultierten gelbe, große filzige Nadeln vom Schmp. 88,5°, deren Analysen (C = 67,57; 67,65; 67,85%; H = 5,64; 5,66; 5,94%) auf ein unreines Alkin schließen lassen. Nach sehr häufigem Umkrystallisieren gelang es, den Schmelzpunkt bis auf 97—98° zu erhöhen. In diesem gereinigten Produkte liegt, wie die Analysen zeigen, tatsächlich das reine Alkin vor.

I. 0,0904 g gaben 0,2205 g CO_2 und 0,0425 g H_2O.
II. 0,0881 g „ 0,2158 g CO_2 „ 0,0409 g H_2O.
III. 0,0862 g „ 0,2104 g CO_2 „ 0,0358 g H_2O.
IV. 0,0954 g „ 7,5 ccm N bei 19,5° und 739,5 mm.

	Berechnet für Stilbazol:	Alkin:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C	70,57	66,65	66,52	66,8	66,57	— %
H	4,61	4,97	5,26	5,19	4,65	— „
N	9,15	8,64	—	—	—	8,72 „ .

Zu dem gleichen Alkin vom Schmp. 97—98° kommt man, wenn man o-Nitrobenzaldehyd und o-Methoxychinaldin im Rohr in Gegenwart von wenig Chlorzink 12 Stunden im Wasserbade erhitzt. Die Isolierung des Alkins geschah wie früher. Außer dem Schmelzpunkt beweist auch die nachstehende Analyse, daß das Alkin vorliegt.

0,1110 g gaben 0,2704 g CO_2 und 0,0476 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	66,65	66,44 %
H	4,97	4,80 „ .

Als dieselben Komponenten mit Chlorzink im Rohr 3 bis 4 Stunden auf 180—190° erhitzt wurden, ließ der kohleartige Rückstand eine deutliche Zersetzung erkennen. Es ist also nicht gelungen, zu einem Stilbazol zu kommen.

Chlorhydrat des Alkins, $C_{18}H_{16}N_2O_4.HCl$, aus der heißen salzsauren Lösung der Base (Schmp. 97—98°) in goldgelben feinen Nädelchen erhalten.

0,0849 g gaben 0,0343 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	9,83	9,99 % .

Platinsalz, $(C_{18}H_{16}N_2O_4)_2H_2PtCl_6$. Goldgelbe rhombische Krystalle aus alkoholischer Salzsäure.

0,0981 g gaben 0,0180 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	18,44	18,35 % .

Quecksilberchloridsalz, $(C_{18}H_{16}N_2O_4)_2H_2HgCl_4$, analog den früheren Quecksilberchloridsalzen bereitet, bildet es lange fadenförmige Krystalle, deren Analyse wie oben ausgeführt wurde.

0,0537 g gaben 0,0127 g HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	20,20	20,39 % .

Zinnchlorürsalz, $(C_{18}H_{16}N_2O_4)_2H_2SnCl_4$. Dasselbe, in der üblichen Weise bereitet, bildet orangefarbene, büschelförmig angeordnete Krystalle von unbestimmter Krystallform. Die Analyse geschah wie oben schon beschrieben.

0,0968 g gaben 0,0161 g SnO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
Sn	13,03	13,10 % .

Einwirkung von Jodmethyl auf das Alkin. Dieselbe bietet große Schwierigkeiten, die bisher nicht vermieden werden konnten. Erhitzt man die Komponenten in der früher erläuterten Weise mit dem besonderen Kniff beim Zuschmelzen des Rohres, der jedwede Jodabscheidung im Rohr ausschließt, so erhält man ein schon durch sein Äußeres auffallendes Reaktionsprodukt, das sich wesentlich von allen anderen in dieser Arbeit beschriebenen Jodalkylaten unterscheidet. Während des Erhitzens findet in diesem Falle keine Abscheidung statt, diese tritt erst beim Abkühlen des Rohrinhaltes ein und führt zu einem schwarzgrünen bronzeschillernden, manchmal auch wohl etwas schwach gelblich erscheinenden, außerordentlich voluminösen Produkte, das aus lauter dünnen Krystallfäden besteht, die zu einem wolligen Gefüge vereinigt sind. Es ist nicht anzunehmen, daß die schwärzliche Farbe des Produktes von freiem Jod herrührt, da sowohl Entfärbungs- als auch Entjodungsversuche fehlschlugen. Gegen ein Jodhydrat und sonstiges Jodderivat spricht die verhältnismäßig schwach grüne Färbung bei der Beilsteinschen Probe. Da eine absolute Reinigung nicht gelang, so ist von einer Analyse abgesehen und zu weiteren Umsetzungen das Jodäthylat benutzt worden.

Jodäthylat des Alkins, $C_{18}H_{16}N_2O_4.C_2H_5J$. Bei Darstellung dieser Verbindung beobachtet man schon während des Erhitzens die Abscheidung von kleinen tiefroten Nädelchen, die nach dem Erkalten des Rohrinhaltes in eine aus grünschwarzen haarfeinen Nädelchen bestehende wollige Masse eingebettet sind. Es tritt scheinbar neben dem eigentlichen Jodäthylat dieselbe grünschwarze Verbindung bzw. ein Analogon derselben auf, die bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Alkin beobachtet wurde. Die Trennung dieser beiden Produkte geschah auf mechanischem Wege. Die tiefroten, durch Auslesen erhaltenen Krystalle zeigen den Schmp. 203° und sind, wie die Analyse zeigt, das gewünschte Jodäthylat.

0,1448 g gaben 0,0704 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	26,43	26,37 %.

Das zweite, in den grünschwarzen haarförmigen Gebilden auftretende Produkt zeigte den Schmp. 185° und gab bei der Analyse einen höheren Jodwert.

0,1460 g gaben 0,0871 g AgJ, entsprechend 32,25 % J.

Um ein Jodhydrat des Alkins kann es sich nicht handeln, da ein Jodhydrat oder ein Monojodsubstitut des Alkins etwa 28% Jod fordert. Ein Jodadditionsprodukt an das Jodäthylat würde 42%, ein Dijodsubstitut des Alkins noch mehr Jod verlangen. In heißem Wasser ist die Verbindung unlöslich, beim Erwärmen mit Salpetersäure spaltet sie Jod ab, beim Erhitzen mit Natronlauge geht sie in ein dunkelrotes Produkt über, aus dessen alkoholischer Lösung wieder grünschwarze Haargebilde abgeschieden werden.

Die Einwirkung von Silberoxyd auf das Jodäthylat gab eine neutrale Lösung und das Alkin vom Schmp. 97/98° zurück.

Reduktionsversuche mit dem Alkin gaben meist bräunliche Produkte von gallertartiger Beschaffenheit.

Kondensationsversuche von o-Methoxychinaldin mit o-Amidobenzaldehyd haben bisher kein positives Resultat ergeben.

Zum Schluß sei noch eine Kondensation des o-Methoxychinaldins mit Zimtaldehyd erwähnt. Bei 3—4 stündigem Erhitzen der Komponenten im Rohr auf 180° bildete der Rohrinhalt eine rotbraune zähe Masse, die nur schwierig mit Salzsäure aus dem Rohr sich herauslösen ließ. Ein Chlorhydrat, dessen Darstellung gelang, wurde zunächst zwecks Beseitigung von Zimtaldehyd ausgeäthert, dann mit Ammoniak in die Base umgesetzt, die dunkelgelbbraun und amorph war und nicht in krystallisiertem Zustande erhalten werden konnte. Dieselbe wurde von neuem ins Chlorhydrat übergeführt, nebenbei war ein harziges zähes Nebenprodukt entstanden, von dem die Lösung des Chlorhydrats durch Filtrieren getrennt wurde. Das Chlorhydrat selbst ist orangefarben und krystallinisch, der Analyse nach scheint es sich um das Salz des Cinnamyliden-o-methoxychinaldinalkins, $C_{20}H_{19}NO_2.HCl$, zu handeln.

I. 0,1216 g gaben 0,3127 g CO_2 und 0,0622 g H_2O.
II. 0,0656 g „ 0,1693 g CO_2 „ 0,0351 g H_2O.
III. 0,1216 g „ nach Dennstedt 0,0508 g AgCl.

	Berechnet auf das Chlorhydrat eines Stilbazols:	Alkins:	Gefunden: I.	II.	III.
C	74,17	70,26	70,13	70,38	— %
H	5,60	5,90	5,72	5,99	— „
Cl	10,95	10,38	—	—	10,33 „.

Die Versuche mit diesem, zu weiterem Studium nicht einladenden Alkin sind nicht weitergeführt worden.

Zur Kenntnis hydroaromatischer 1,2-Oxyde und 1,2-Oxyd-3-ketone.

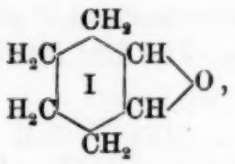
Von

A. Kötz und **Wi. Hoffmann.**

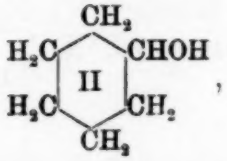
[Aus dem Technologisch-chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 28. März 1925.)

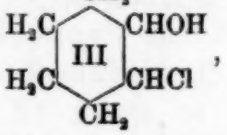
1,2-Oxyde der Cyclohexanreihe, wie z. B. das Cyclohexenoxyd-1,2, I,



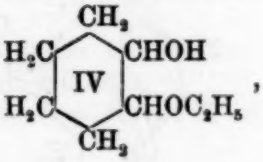
wurden auf die Umsetzung mit Wasserstoff, Halogenwasserstoff, Alkohol, Malonester und Acetessigester hin untersucht. Es handelte sich dabei um die Überführung von Oxyden in Alkohole (Cyclohexanol, II),



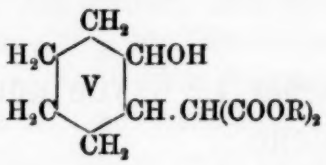
Chloralkohole (Chlor-2-cyclohexanol-1, III),



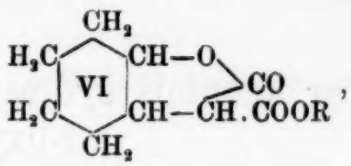
Ätheralkohole (Oxäthyl-2-cyclohexanol-1, IV),



Alkohol-malonester bzw. deren Lactone (Cyclohexanol-1-malonester-2, V),

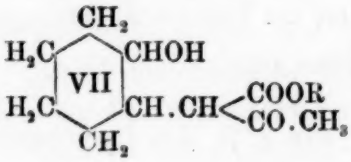


bzw.

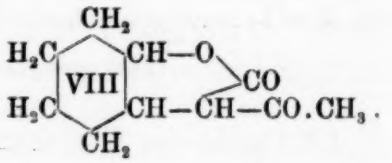


,

Alkohol-acetessigester bzw. deren Lactone (Cyclohexanol-1-acetessigester-2, VII),



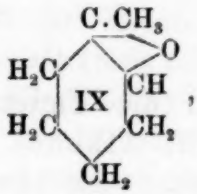
bzw.



.

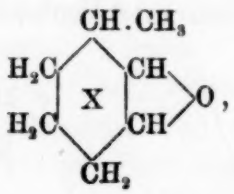
Neben dem Cyclohexenoxyd-1,2 wurden in den Kreis der Untersuchungen gezogen: Die drei Methylcyclohexenoxyde,

Δ^1-Methyl-cyclohexenoxyd, IX,



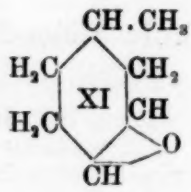
,

Δ^1-Methyl-cyclohexenoxyd, X,



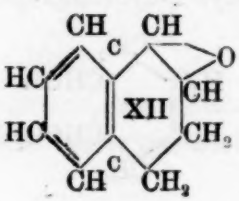
,

Δ^3-Methyl-cyclohexenoxyd, XI,

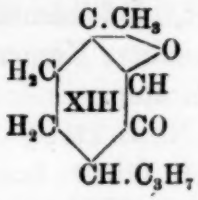


.

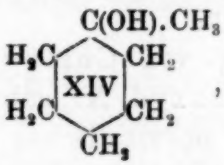
Das 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-oxyd, XII,



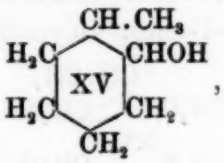
und von den 1,2-Oxyd-3-ketonen das Δ^1-p-Menthenon-3-oxyd oder Methyl-1-isopropyl-4-cyclohexenoxyd-1,2-keton-3, XIII,



Während bei den Umsetzungen genannter Art mit dem einfachsten 1,2-Oxyd der Cyclohexanreihe nur raumisomere Stoffe erhalten werden können, ist bei der Verwendung seiner Homologen und Abkömmlinge auch mit der Bildung stellungsisomerer Stoffe zu rechnen. So können von jedem Methylcyclohexenoxyd zwei Cyclohexanolabkömmlige gebildet werden, deren Hydroxyl sich an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen befindet. Vom Δ^1-Methyl-cyclohexenoxyd, IX, können sowohl das Methyl-1-cyclohexanol-1, XIV,



wie das Methyl-1-cyclohexanol-2, XV,



entstehen.

Die Versuche wurden hauptsächlich mit dem Δ^3-Methylcyclohexenoxyd, XI, ausgeführt, da der Beweis für die Konstitution der Reaktionsprodukte durch die Arbeiten von Kötz und seinen Schülern Kayser[1]) und Reyle[2]) erleichtert wird.

Die katalytische Reduktion[3]) der drei Methylcyclohexenoxyde IX, X, XI führte zu dem Ergebnis, daß die Methylgruppe in bezug auf den Oxydsauerstoff eine abstoßende Wirkung ausübt. In bedeutend größerer Ausbeute

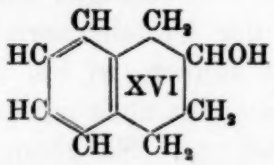
[1]) Diss. Kayser, Göttingen 1906.

[2]) Diss. Reyle, Göttingen 1925.

[3]) Sabatier, Die Katalyse, 1914, S. 80, Reduktion von Cyclohexenoxyd.

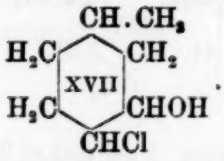
entstanden stets diejenigen Methylcyclohexanole, deren Hydroxylgruppe sich am weitesten von der Methylgruppe entfernt befindet. Zu erwähnen ist, daß sämtliche erhaltenen Methylcyclohexanole[1]) — deren nähere Kenntnis wir Skita verdanken — in der Transform auftraten.

Die katalytische Reduktion des 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-oxyds, XII, führte nur zu dem 1,2,3,4-Tetrahydronaphthol-2 (β-Tetralol), XVI,



Die Anlagerung von Chlorwasserstoffgas an das Cyclohexenoxyd führte zu dem Chlor-2-cyclohexanol-1, III, dessen Eigenschaften mit denen des von Markownikoff[2]) und Reyle[3]) aus Cyclohexen und unterchloriger Säure erhaltenen Chlorhydrins übereinstimmten.

Durch Anlagerung von Chlorwasserstoffgas an das Δ^3-Methylcyclohexenoxyd, XI, entstand ein Methyl-1-chlorcyclohexanol, das die physikalischen Eigenschaften der von Markownikoff und später von Reyle aus dem Δ^3-Methylcyclohexen und unterchloriger Säure erhaltenen zeigte. Reyle erkannte es als Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3, XVII,



Aus Δ^3-Methylcyclohexenoxyd und Chlorwasserstoff entstand in der Hauptsache das Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3, XVII, als Nebenprodukt das Methyl-1-chlor-3-cyclohexanol-4. Es gelang nämlich, aus den Methyl-1-chlorcyclohexanolen über die Methyl-1-cyancyclohexanole die Methyl-1-cyclohexanol-4-carbonsäure-3 vom Schmp. 113° [Lit.[4]) 114°] und die Methyl-1-cyclohexen-3-carbonsäure-4 vom Schmp. 134°, die sich aus

[1]) Skita, Chem. Zentralbl. **1923**, I, 1319.
[2]) Ann. Chem. **336**, 310 (1904).
[3]) Diss. Reyle, Göttingen 1925.
[4]) Chem. Zentralbl. **1910**, II, 1377.

der Methyl-1-cyclohexanol-3-carbonsäure-4 unter Abspaltung von Wasser bildet, zu erhalten.

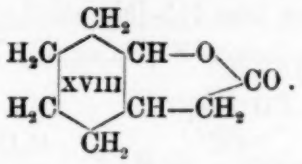
Die Addition von Alkohol an 1,2-Oxyde der Cyclohexanreihe wurde untersucht, um festzustellen, ob bei der Anlagerung von Natriummalonester in alkoholischer Lösung die Anwesenheit des Alkohols zu den Oxyäthern, IV, als Nebenprodukten führen könne.

Außerdem sollten die gebildeten Oxyäther zur Darstellung von Ketonäthern dienen. Diese waren bisher nur aus den Chlorketonen über die Oxyketone zu erhalten.

Cyclohexenoxyd gab sowohl mit Alkohol wie mit Natriumalkoholat den Monoäther des 1,2-Cyclohexandiols, IV, dessen Überführung in Oxyäthyl-1-cyclohexanon-2 ebenfalls gelang.

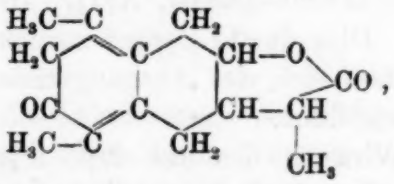
Bei der Umsetzung des Chlor-1-cyclohexanols-2 mit Natriumäthylat zu Oxäthyl-1-cyclohexanol-2, die direkt oder über zuerst gebildetes Oxyd verlaufen kann, waren die Ausbeuten gering.

Die Anlagerung von Malonester und Acetessigester in Form ihrer Natriumverbindungen an Cyclohexenoxyd, I, und Methyl-1-cyclohexenoxyd-3,4, XI, bezweckte die Bildung von Lactonestern, VI, bzw. von Acetyllactonen, VIII, und Lactonen,



XVIII. Diese Stoffe sollten unter anderem auf ihre Wirkung als Wurmmittel untersucht werden.

Für die Untersuchungen in dieser Richtung lag folgender Gedankengang zugrunde: Im Santonin[1]),



dem Abkömmling eines Hexahydromethylnaphthalins ist die Anwesenheit einer Lacton- und Ketongruppe mit Sicherheit

[1]) E. Schmidt, Pharm. Chem., II, org. Chem., 2. Abt., S. 2010 (1923).

nachgewiesen. Aus dem Tetrahydronaphthalinderivat, dem 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-oxyd, XII, und Malonester war ein Lactonester bzw. Lacton ohne Ketongruppe, aus ihm und Acetessigester ein Ketonlacton zu erwarten.

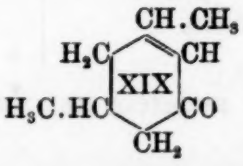
Diese Versuche verliefen, wie weiter unten und im experimentellen Teil gezeigt wird, in anderer Richtung. Deshalb wurden monocyclische hydroaromatische Oxyde mit Malonester und Acetessigester angesetzt. Umsetzungen dieser Art gelangen. Das Lacton des Cyclohexanolmalonesters, VI, zeigte eine dem Santonin ähnliche Wirkung; im Lacton vom Cyclohexanonacetessigester, VIII, lag sie in gesteigertem Maße vor.

Neben diesem Acetyllacton mit dem Carbonyl in der Seitenkette des heterocyclischen Systems sollten Versuche zu Stoffen führen, die die Carbonylgruppe im carbocyclischen System aufweisen. Es galt, die Abhängigkeit der Wirkung von der Stellung der Carbonylgruppe zu prüfen.

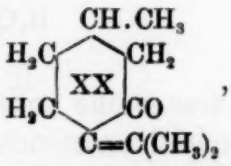
Zu diesem Zwecke sollte ein 1,2-Oxyd-3-keton der hydroaromatischen Reihe mit Malonester umgesetzt werden.

Die Bildung derartiger Oxydketone, die Weitz[1]) aus nicht cyclischen Ketenonen, wie Benzalaceton, mittels Wasserstoffsuperoxyd erhalten hat, hatte bei der Verwendung von cyclischen Ketenonen ihre Schwierigkeiten.

Die Überführung von 1,5-Dimethylcyclohexen-1-on-3, XIX, und von $\Delta^{4(8)}$-p-Menthenon-3 (Pulegon), XX,



und



,

in die entsprechenden Oxydketone mißlang. Δ^1-p-Menthenon-3 gab das Δ^1-p-Menthenon-3-oxyd, XIII. Die Ausbeuten waren bisweilen klein. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei der Destillation sich das Ausgangsmaterial und Sauerstoff sehr leicht zurückbilden.

Über die Wirkung des aus dem Δ^1-p-Menthenon-3-oxyd und Natriummalonester erhaltenen Ketonlactonesters als Wurmmittel sind die Versuche noch nicht abgeschlossen.

---

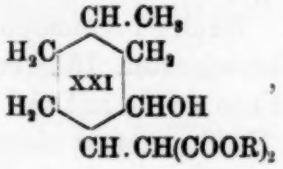
[1]) Ber. 54, 33 (1921).

Von bicyclischen Oxyden wurden, wie schon oben erwähnt, das 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-oxyd, XII, mit Malonester umzusetzen versucht. Wie aus dem experimentellen Teile näher zu ersehen ist, ließ sich das gesteckte Ziel nicht erreichen. Beobachtet wurde vielmehr die Bildung von Phloroglucintricarbonsäureester, sowie die Polymerisation des Oxyds und seine Umlagerung in β-Tetralon.

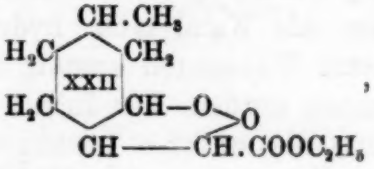
Die Anlagerung von Malonester an 1,2-Oxyde interessierte aber nicht nur in bezug auf die Leichtigkeit der Umsetzungen und die pharmakologische Wirkung der Reaktionsprodukte, sondern auch wegen der Beantwortung der Frage, an welche Kohlenstoffatome treten einerseits der Wasserstoff mit dem Oxydsauerstoff als Hydroxyl und andererseits der Malonesterrest.

Das Additionsprodukt von Malonester an Methyl-Δ^3-cyclohexenoxyd wurde näher untersucht, um festzustellen, ob und in welchen Mengen sich Methyl-1-cyclohexanol-3-malonester-4 und Methyl-1-cyclohexanol-4-malonester-3 bzw. deren Lactonester bilden.

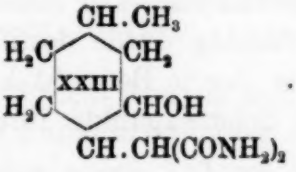
Das Ergebnis der Untersuchung war, daß dieAddition zu Methyl-1-cyclohexanol-3-malonester-4, XXI, führt. Der sich schnell aus diesem bildende Lactonester, XXII, wurde in das Methyl-1-cyclohexanol-3-malondiamid-4, XXIII, verwandelt.



,



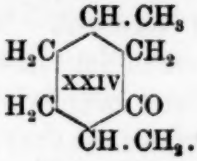
,



Aus diesem wurde das Dikaliumsalz der Methyl-1-cyclohexanol-3-malonsäure-4 und daraus durch Oxydation die Methyl-1-cyclohexanon-3-malonsäure-4 dargestellt.

Diese Säure ging unter Abspaltung von Kohlendioxyd in die Methyl-1-cyclohexanon-3-essigsäure-4, XXIV, über, die durch das Semicarbazon des Methyl-1-cyclohexanon-3-essigesters-4

charakterisiert wurde. Diesen Ester erhielt Kayser[1]), als er Methyl-1-cyclohexanon-3-carbonester-4 und Bromessigester zu



XXIV

Methyl-1-cyclohexanon-3-carbonester-4-essigester-4 umsetzte und diesen β-Ketonester der Ketonspaltung unterwarf.

Versuche.

Darstellung des Methyl-Δ^1-cyclohexenoxyds, XI.

Aus 50 g Methyl-1-cyclohexanol-2 vom Siedep. 166,5—169° wurde mittels Kaliumbisulfat[2]) oder mittels verdünnter Schwefelsäure (1 : 3)[3]) Wasser abgespalten. Es wurde in der Hauptsache (21 g) Methyl-Δ^1-cyclohexen[4]) vom Sdp. 110—112° und $d_{18} = 0{,}810$ erhalten, das in quantitativer Ausbeute das Nitrosat vom Schmp. 106—108° bildete. Aus 15 g Methyl-Δ^1-cyclohexen wurden mittels Benzopersäure 8 g reines Methyl-Δ^1-cyclohexenoxyd vom Sdp. 137—139° und der Dichte $d_{20} = 0{,}928$ erhalten.

Katalytische Hydrierung des Methyl-Δ^1-cyclohexenoxyds zu dem 2^c-oxy-1^t-Methylcyclohexanol.

7 g wurden in 45 ccm Eisessig gelöst und mit Palladiumschwarz als Katalysator hydriert. Nach 7 Stunden waren 1250 ccm Wasserstoff anstatt der berechneten 1358 ccm aufgenommen worden. Der Inhalt der Ente wurde mit viel Wasser versetzt, die wäßrige Lösung mit Natriumacetat ausgesalzen und mit Äther ausgeschüttelt. Der entsäuerte und mit Natriumsulfat getrocknete Auszug wurde destilliert.

Die Siedepunkte der in Betracht kommenden Methylcyclohexanole bzw. die Schmelzpunkte ihrer Phenylurethane sind folgende: [5])

$2^c, 1^t$-Methylcyclohexanol, Sdp. 166,2—166,7°; Schmp. des Urethans 105°;
Methyl-1-cyclohexanol-1, „ 156—157°; „ „ „ 24°.

---

[1]) Diss. Göttingen 1906.
[2]) Wallach, Ann. Chem. **359**, 307 (1908).
[3]) Senderens, Chem. Zentralbl. **1924**, I, 1367.
[4]) Nametkin, Ber. **56**, 1807 (1923).
[5]) Skita, Chem. Zentralbl. **1923**, I, 1319.

Es wurden 3 g vom Sdp. 165—168°, 2,5 g vom Sdp. 205 bis 220° erhalten. Die hohen Siedepunkte der 2. Fraktion ließen vermuten, daß Acetate von Methylcyclohexanolen vorliegen. Vorsichtiges Erwärmen der höheren Fraktion mit Natronlauge und Weiterverarbeiten des ätherischen Auszuges führte zu 1,5 g vom Sdp. 166—168°. Die Phenylurethane der Fraktionen 165—168° und 166—168° zeigten nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äther den Schmp. 104—105°. Die katalytische Reduktion hatte also ausschließlich zu 2^c-Oxy-1^t-cyclohexanol geführt.

Darstellung des Methyl-Δ^2-cyclohexenoxyds, X.

15 g Methyl-1-cyclohexanol-3 vom Sdp. 171—173° wurden mit 8 g Phosphorsäureanhydrid auf wenig über 100° erhitzt. Es wurden etwa 10 g reines Methylcyclohexen erhalten, das den Sdp. 105—106° und die Dichte $d_{20} = 0{,}805$ zeigte. Diese Daten und der Umstand, daß sich kein Nitrosat vom Methyl-Δ^1-cyclohexen bildet, das sich durch Schwerlöslichkeit auszeichnet und den Schmp. 106—108° zeigt, sprechen für das Vorliegen des Methyl-Δ^2-cyclohexens.[1]) Aus 8 g erhielt ich mittels Benzopersäure etwa 5,5 g reines Methyl-Δ^2-cyclohexenoxyd vom Sdp. 143—144° und der Dichte $d = 0{,}930$.

0,1222 g gaben 0,3352 g CO_2 und 0,1193 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_{12}O$:		Gefunden:
C	75,0	74,81 %
H	10,7	10,92 „ .

Katalytische Reduktion des Methyl-Δ^2-cyclohexenoxyds zu 3^c-oxy-1^t-Methylcyclohexanol und 2^c-oxy-1^t-Methylcyclohexanol.

5 g Oxyd wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladiumschwarz als Katalysator geschüttelt. Nach 5 Stunden waren 920 ccm anstatt der berechneten 970 ccm aufgenommen. Die weitere Behandlung geschah wie oben. Nach dreimaliger fraktionierter Destillation erhielt man etwa 1 g vom Sdp. 165—167° und 2,5 g vom Sdp. 170 bis 173°. Das Phenylurethan der niederen Fraktion schmolz bei

[1]) Wallach, Ann. Chem. **289**, 343 (1896); **329**, 369 (1903).

104°. Der Schmelzpunkt des Phenylurethans des 2^c-oxy-1^t-Methylcyclohexanols liegt bei 105°. Das Phenylurethan der höheren Fraktion schmolz bei 95—96°, was auf das Vorliegen des Phenylurethans (Schmp. 96—97°) des 3^c-oxy-1^t-Methylcyclohexanols vom Sdp. 171,5—172,5 schließen läßt.

Katalytische Reduktion des Methyl-Δ^3-cyclohexenoxyds, XI, zu 4^c-oxy-1^t-Methylcyclohexanol und 3^c-oxy-1^t-Methylcylohexanol.

Zunächst wurden 1 g Methyl-Δ^3-cyclohexenoxyd[1]), XI, vom Sdp. 145—146°, bei Gegenwart von Palladium, das auf Tierkohle niedergeschlagen ist, mit Wasserstoff reduziert. Für die vollständige Umsetzung der Oxydmenge in Methylcyclohexanole, die nach Skita[2]) in vier isomeren Formen auftreten können:

4^c-oxy-1^t-Methyl;	Sdp. 172,8—173,5°;	Schmp. des Urethans	124—125°,
4^c-oxy-1^c-Methyl;	„ 173,5—173,8°;	„ „ „	98°,
3^c-oxy-1^t-Methyl;	„ 171,5—172,5°;	„ „ „	96—97°,
3^c-oxy-1^c-Methyl;	„ 174,6—175°;	„ „ „	91°,

sind 194 ccm Wasserstoff nötig; es wurden aber nur 75 ccm aufgenommen. Bei einem zweiten Versuche wurden Palladiumschwarz als Katalysator und Eisessig als Lösungsmittel verwendet. 1 g Oxyd nahm hierbei 190 ccm auf; 10 g nach 6 Stunden 1625 anstatt 1940 ccm. Die Aktivierung des Katalysators führte zu keinem besseren Ergebnis. Die weitere Behandlung geschah wie oben. Nach dreimaliger fraktionierter Destillation wurden 2 g vom Sdp. 170—173° und etwa 6 g vom Sdp. 173—175° erhalten. Der Kolbenrückstand bestand aus Verharzungsprodukten. Durch die vorgenommene Trennung erschien es möglich, auf Grund der Verschiedenheit in den Siedepunkten einen Alkohol (3^c-oxy-1^t-Methylcyclohexanol) von den anderen Isomeren abzuscheiden.

Da die Methylcyclohexanole sich durch ihre Phenylurethane gut fraktionieren lassen, wurde ein Teil der beiden Fraktionen, 170—173° und 173—175°, mit der berechneten Menge Phenylisocyanat versetzt.

Die Krystalle der höheren Fraktion zeigten nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den einheitlichen Schmelzpunkt

[1]) Diss. Reyle, Göttingen 1925.
[2]) Chem. Zentralbl. 1923, I, 1319.

125° des Phenylurethans vom 4^c-oxy-1^t-Methylcyclohexanol. Die Krystalle der niederen Fraktion schmolzen zwischen 103 und 107°. Durch fraktionierte Krystallisation erhielt man zunächst das Phenylurethan des 4^c-oxy-1^t-Methylcyclohexanols vom Schmp. 125° und dann des 3^c-oxy-1^t-Methylcyclohexanols vom Schmp. 95—96°.

Katalytische Reduktion des 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-oxyds, XII, zu β-Tetrahydronaphthol, XVI.

Die Reduktion des Oxyds[1]) verlief am besten, wenn sie in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Palladiumschwarz als Katalysator unternommen wurde. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte in der Kälte sehr schnell und entsprach nicht ganz einem Mol. Die alkoholische Lösung wurde nach dem Abfiltrieren des Palladiums sofort der Destillation unterworfen. Unter einem Druck von 15—20 mm ging bei 135—145° das β-Tetrahydronaphthol über, das durch sein Phenylurethan vom Schmp. 98—99° charakterisiert wurde.

Die Darstellung des Methyl-1-chlor-4-cyclohexanols-3, XVII, und Methyl-1-chlor-3-cyclohexanols-4 aus dem Methyl-Δ^3-cyclohexenoxyd, XI, und Chlorwasserstoff.

Nach Reyle[2]) ist das aus Methyl-Δ^3-cyclohexen und unterchloriger Säure entstehende Methylchlorcyclohexanol das Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3.[3])

Die Addition von Chlorwasserstoff an das Methyl-Δ^3-cyclohexenoxyd führte, wie aus folgenden Betrachtungen hervorgeht, in der Hauptsache ebenfalls zu dem Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3. Daneben entstand in geringen Mengen das Methyl-1-chlor-3-cyclohexanol-4.

30 g Methyl-Δ^3-cyclohexenoxyd wurden sehr langsam in 300 g bei 0° mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigten Äther eingetragen und dabei die Temperatur von −6° eingehalten.[4]) Darauf wurde der Äther im trockenen Luftstrom

[1]) Strauss, Ber. **54**, 58 (1921).
[2]) Diss. Göttingen 1925.
[3]) Markownikoff, Ann. Chem. **336**, 310 (1904).
[4]) Michael, Ber. **39**, 2793 (1906).

bei geringer Wärmezufuhr verdampft und der Rückstand im Vakuum bei 15 mm Druck destilliert. Die Ausbeute betrug 31 g eines Methylchlorcyclohexanols, das unter 15 mm Druck bei 93—97° siedete und die Dichte $d_{20} = 1{,}1060$ zeigte. Markownikoff und Reyle gaben den Siedepunkt bei 15 mm zu 95° und die Dichte $d_{20} = 1{,}1070$ an.

Zur Feststellung der Konstitution wurden 30 g Chlorhydrin in 150 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 30 g Kaliumcyanid in 100 ccm Wasser $2^1/_2$ Stunden lang zum Sieden erhitzt. Die Weiterverarbeitung geschah nach den Angaben von Reyle (a. a. O.). Es wurden 17 g Methylcyancyclohexanol vom Sdp. 142—147° erhalten. Reyle gibt den Sdp. 143—146° an. 15 g davon wurden mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Gefäß 9 Stunden lang auf 100° erhitzt. Die Verarbeitung der Verseifungsprodukte geschah nach den Angaben von Reyle. Durch Vakuumdestillation bei 20 mm Druck wurden erhalten:

1. etwa 1 g vom Sdp. 133—140° und Schmp. 113°,
2. wenige Tropfen vom Sdp. 141—150°,
3. 4 g vom Sdp. 164—170° und Schmp. 134°.

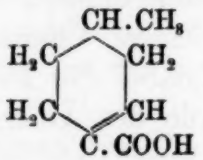
0,1531 g des Stoffes vom Schmp. 134° gaben 0,3845 g CO_2 und 0,1204 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{12}O_2$:		Gefunden:
C	68,6	68,49 %
H	8,6	8,79 „ .

0,1321 g des Stoffes vom Schmp. 113° gaben 0,2936 g CO_2 und 0,1011 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{14}O_3$:		Gefunden:
C	60,8	60,62 %
H	8,8	8,56 „ .

Die Analyse und der Schmp. 134° des Stoffes der dritten Fraktion stimmt auf die Δ^3-Tetrahydro-p-toluylsäure,



Der Mischschmelzpunkt erweist sich identisch mit dem Schmp. 134° der von Reyle erhaltenen Δ^3-Tetrahydro-p-toluylsäure. Reyle erhielt diese Säure, vom Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3

ausgehend, über das Methyl-1-cyan-4-cyclohexanol-3 aus der Methyl-1-cyclohexanol-3-carbonsäure-4 (Hexahydro-*m*-kresotinsäure) unter Abspaltung von Wasser. Reyle charakterisierte sie durch die Reduktion zur cis-trans-Methyl-1-cyclohexancarbonsäure-4 (Hexahydro-*p*-toluylsäure[1]) vom Schmp. 108–109° und bewies dadurch, daß das aus Methyl-Δ^3-cyclohexen und unterchloriger Säure gebildete Methyl-chlor-cyclohexanol das Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3 ist. Methyl-1-chlor-3-cyclohexanol-4 hätte zu Hexahydro-*m*-toluylsäure führen müssen; sie kommt nicht in Betracht, da sowohl ihre Cis- wie ihre Transform Flüssigkeiten sind. Die cis-Hexahydro-*p*-toluylsäure ist auch eine Flüssigkeit. Bei der Anlagerung von Chlorwasserstoff an das Methyl-Δ^3-cyclohexenoxyd bildet sich — wie aus obigem hervorgeht — ebenfalls das Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3.

Daneben entsteht aber auch das Methyl-1-chlor-3-cyclohexanol-4 in kleinen Mengen. Die Analyse und der Schmp. 113° des Stoffes der ersten Fraktion stimmt nämlich auf die d,l-Methyl-1-cyclohexanol-4-carbonsäure-3[2]) (Hexahydro-*p*-kresotinsäure) vom Schmp. 114°, die nur aus dem Methyl-1-chlor-3-cyclohexanol-4 über das Methyl-1-cyan-3-cyclohexanol-4 entstanden sein kann. Andere bekannte isomere Methylcyclohexanolcarbonsäuren kommen wegen ihrer abweichenden physikalischen Eigenschaften nicht in Betracht.

Die Darstellung des Oxäthyl-2-cyclohexanols-1, IV, aus Cyclohexenoxyd, I, und Alkohol.

Längeres Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Cyclohexenoxyd am Rückflußkühler führte nicht zum Ziele. Achtstündiges Erhitzen von 10 g Cyclohexenoxyd mit Alkohol im Autoklaven auf 150° ergaben etwa 2,5 g Oxäthyl-2-cyclohexanol-1. Ein brauchbares Verfahren zur Darstellung beruht auf der Verwendung von Natriumalkoholat. 20 g Cyclohexenoxyd wurden mit einer Lösung von Natriumalkoholat, die aus 6 g Natrium und 60 ccm absolutem Alkohol bereitet war,

[1]) Einhorn u. Willstätter, Ann. Chem. 280, 160 (1894), geben 110—111° an.

[2]) Chem. Zentralbl. 1910, II, 1377.

6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten schied sich eine feste Masse aus. Der überschüssige Alkohol wurde im Vakuum bei 25 mm Druck und 30° abdestilliert und der Rückstand in 10 prozent. Schwefelsäure eingetragen. Es schied sich ein hellbraunes Öl ab, das ausgesalzen und ausgeäthert wurde. Der über Natriumsulfat getrocknete Auszug wurde im Vakuum bei 11 mm Druck destilliert. Innerhalb 80—90° gingen 18 g über. Die Analyse einer Fraktion von 85—87° ergab die Daten eines Monoäthyläthers des 1,2-Cyclohexandiols.

0,1325 g gaben 0,3241 g CO_2 und 0,1320 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{16}O_2$:		Gefunden:
C	66,7	66,71 %
H	11,1	11,1 „ .

$d_{17} = 0{,}979$.

Die Oxydation des Oxäthyl-2-cyclohexanols-1 zu Oxäthyl-2-cyclohexanon-1.

1. Versuch: In einem Rundkolben wurden 9 g Oxyäther tropfenweise unter Rühren und guter Kühlung zu einer Mischung von 6,2 Kaliumbichromat, 8,3 Schwefelsäure und 28,5 Wasser gegeben. Die Temperatur wurde unter 35° gehalten. Der mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Auszug ergab bei der Destillation im Vakuum bei 17 mm Druck die Fraktion 89—97°. Da der bei 137—138° schmelzende Ketonäther[1]) nicht auskrystallisierte und die auch für Ketonäther charakteristische Osazonbildung nur teilweise eintrat, war die Umsetzung nicht vollständig vor sich gegangen. Weitergehende Oxydation ist nicht beobachtet worden, da die Bildung eines Silbersalzes ausblieb.

Bei dem zweiten Versuche mit 14 g Oxyäther wurde vor der Ausätherung eine Wasserdampfdestillation vorgenommen und das Destillat wie auch der Rückstand gesondert ausgeäthert.

Aus dem Destillat konnten bei 40 mm 4 g vom Sdp. 115 bis 118° erhalten werden. Der Ketonäther krystallisierte nicht aus, ein Silbersalz konnte nicht erhalten werden, obwohl das Destillat sauer reagierte. Die Bildung des Osazons vom Schmp.

[1]) Diss. Sirringhaus, Göttingen 1912, S. 34 und Diss. Elling, Göttingen 1922.

149—150° zeigte das Vorliegen des Ketonäthers an, da der Oxyäther kein Osazon gibt. Die Analyse der Fraktion 115—118° ließ das Vorhandensein eines Gemisches von Oxyäther und Ketonäther vermuten.

Aus dem ätherischen Auszug, der aus dem Rückstande von der Wasserdampfdestillation erhalten wurde, krystallisierten nach dem Abdestillieren des Äthers 7 g eines Stoffes in feinen Blättchen aus, der nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 137 bis 138° des Cyclohexanon-1-oxäthyls-2 zeigte.

0,1256 g gaben 0,3104 g CO_2 und 0,1130 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	67,6	67,4 %
H	9,8	10,06 „ .

Über die Bildung von Oxäthyl-2-cyclohexanol-2 bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Chlor-2-cyclohexanol-1, III.

Der Versuch, die Umsetzung durch Erhitzen der beiden Stoffe in alkoholischer Lösung zu erreichen, schlug fehl. Als 20 g Chlor-2-cyclo-hexanol-1 vom $Sdp._{15}$ 83° mit einer Auflösung von 4 g Natrium in 20 ccm absolutem Alkohol 12 Stdn. lang im Autoklaven auf 140—150° erhitzt wurden, gelang es bei der Verarbeitung, wie sie bei der Umsetzung von Cyclohexenoxyd und Natriumäthylat stattgefunden hatte, neben unverändertem Chlor-1-cyclohexanol-2 14 g Oxäthyl-2-cyclohexanol-1 vom Sdp. 85—89° zu erhalten.

0,1432 g gaben 0,3492 g CO_2 und 0,1440 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{16}O_2$:		Gefunden:
C	66,7	66,51 %
H	11,1	10,95 „ .

Die Anlagerung von Alkohol an Methyl-Δ^3-cyclohexenoxyd, XI.

Die Versuche wurden wie bei dem Cyclohexenoxyd ausgeführt. In sehr guter Ausbeute wurde ein Stoff vom $Sdp._{15}$ 90—93° und der Dichte $d_{18} = 0{,}986$ gefunden. Das Analysenergebnis stimmte auf einen Monoäthyläther des Methyl-1-cyclohexandiols-3,4, der in mehreren isomeren Formen vorliegen kann.

0,1362 g gaben 0,3408 g CO_2 und 0,1408 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{18}O_2$:		Gefunden:
C	68,3	68,24 %
H	11,4	11,56 „ .

Einwirkung von Natriummalonester auf Cyclohexenoxyd. Darstellung des Lactons vom Cyclohexenol-1-malonester-2, V.

18 g Cyclohexenoxyd vom Sdp. 132° wurden mit 32 g Natriummalonester in wenig alkoholischer Lösung über freier Flamme $^3/_4$ Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten erstarrte die Hauptmenge und nach weiterem einstündigen Erwärmen wurde die Masse beim Abkühlen vollkommen fest. Beim Eintragen in auf Zimmertemperatur gehaltene 5 prozent. Schwefelsäure schied sich ein dunkelbraunes Öl ab.

Der mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Auszug gab nach dem Abdestillieren des Äthers mit Eisenchlorid noch eine kirschrote Färbung, die auf das Vorhandensein von Cyclohexenoxyd oder durch Selbstkondensation von Natriummalonester entstandenen Phloroglucintricarbonsäureester schließen ließ.

Bei der Destillation unter 15—20 mm Druck wurden die Fraktionen 50—100°, 100—150° und 150—200° aufgefangen. Nur sehr geringe Teile verharzten zu einer braunen Masse. Alle drei Fraktionen zeigten die kirschrote Färbung mit Eisenchlorid, die dritte Fraktion am schwächsten. Die dritte Fraktion wurde nochmals unter 14—15 mm Druck destilliert. 4 g vom Sdp. 155—175° und 8 g vom Sdp. 175—190° gingen über. Die höhere Fraktion zeigte keine Rotfärbung mit Eisenchlorid mehr. Die Analyse dieser Fraktion von der Dichte $d_{17} = 1{,}0735$ zeigte, daß der Lactonester der Cyclohexanol-1-malonsäure-2 vorlag.

0,1410 g gaben 0,3225 g CO_2 und 0,0895 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_4$:		Gefunden:
C	62,3	62,38 %
H	7,5	7,34 „ .

Die weitere Untersuchung dieses Stoffes unterblieb, da von Coffey[1]) eine Arbeit darüber veröffentlicht wurde.

[1]) Rec. trav. chim. 42, 401 (1923); Chem. Zentralbl. 1923, III, 391.

Über seine Gewinnung aus Chlor-1-cyclohexanol-2 und Natriummalonester ist zu berichten, daß die Umsetzung sich nur bei höheren Temperaturen unter Druck verwirklichen läßt. 22 g Chlorcyclohexanol und 17 g Natriummalonester in alkoholischer Lösung ergaben nach 12stündigem Erhitzen auf 140—150° im Autoklaven neben viel Ausgangsmaterial nur 2 g Lactonester vom Sdp. 170—180°, der noch chlorhaltig war.

Einwirkung von Natriummalonester auf Methyl-Δ^3-cyclohexenoxyd, XI. Darstellung des Lactons vom Methyl-1-cyclohexanol-3-malonester-4, XXII.

20 g Methyl-Δ^3-cyclohexenoxyd gaben nach dem beim Cyclohexenoxyd mitgeteilten Verfahren 19 g Lactonester vom $Sdp._{15}$ 183—185° und der Dichte $d_{17} = 1{,}0853$.

0,1299 g gaben 0,3068 g CO_2 und 0,0964 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{18}O_4$:		Gefunden:
C	63,7	64,01 %
H	7,9	8,25 „ .

Zur Charakterisierung und Konstitutionsermittlung des Lactonesters $C_{12}H_{18}O_4$ wurden folgende Versuche angestellt:

Der Lactonester wurde mit einer alkoholischen gesättigten Ammoniaklösung versetzt und 2 Tage stehen gelassen. Die sich bildenden harten weißen Krystalle wurden mit Alkohol gewaschen und zeigten den Schmp. 225—226° des Methyl-1-cyclohexanol-3-malonsäurediamid-4; XXIII.

0,1103 g gaben 12,7 ccm N bei 18° und 748 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{18}N_2O_3$:		Gefunden:
N	13,1	13,29 % .

10 g Diamid wurden mit 100 ccm einer 10prozent. alkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd auf 60° erwärmt. Unter Ammoniakentwicklung trat die Reaktion sofort ein und es konnten 12 g Kaliumsalz erhalten werden.

7 g Kaliumsalz wurden in eiskaltem absoluten Äther suspendiert und trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach mehrstündigem Stehen wurde der Äther bei gewöhnlicher Temperatur durch Einleiten eines trockenen Luftstromes verdampft. Es blieb ein viscoses, dunkelbraunes Öl zurück, das in der Kältemischung zu einer krystallinen öligen

Masse erstarrte. Die mit Äther gewaschenen Krystalle zeigten den Schmp. 96—99°. Erhitzte man die Masse schnell auf 90°, so bildete sich unter Kohlendioxydentwicklung ein zähes Öl, von dem bei der Abkühlung auf −5° nur ein sehr geringer Teil krystallin erhalten werden konnte. Die mit Äther gewaschenen Krystalle zeigten den Schmp. 104—106°. Zur Analyse reichte die Stoffmenge nicht aus. Das Öl zeigte den $Sdp._{16}$ 143—149° und erwies sich als das Lacton der Methyl-1-cyclohexanol-3-essigsäure-4.

0,1001 g gaben 0,2562 g CO_2 und 0,0824 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	70,1	69,83 %
H	9,1	9,21 „ .

Es galt, aus dem Lactonester der Methyl-1-cyclohexanol-3-malonsäure-4 zu der Methyl-1-cyclohexanon-3-essigsäure-4 zu gelangen, da deren Eigenschaften von Kötz und Kayser[1]) charakterisiert waren. Man konnte hoffen, von dem oben erwähnten Lacton der Methyl-1-cyclohexanol-3-essigsäure-4 über deren Kaliumsalz oder vom methyl-1-cyclohexanol-3-malonsauren Kalium durch Oxydation zum Ziele zu gelangen. Es wurde der letztere Weg eingeschlagen.

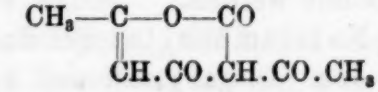
5 g des Kaliumsalzes wurden mit der entsprechenden Menge einer einprozent. Kaliumpermanganatlösung unter Eiskühlung oxydiert. Es trat sofort Entfärbung ein. Nach dem Abfiltrieren des Manganschlammes wurde die wäßrige Lösung angesäuert, um die Methyl-1-cyclohexanon-3-malonsäure-4 zu erhalten. Aussalzen, Ausäthern und Abdestillieren des Äthers führte zu einem dunkelbraunen Öle, das — da nur kleine Mengen vorlagen — nicht fraktioniert und analysiert, sondern sofort auf 85° erhitzt wurde. Unter Kohlendioxydabspaltung bildete sich die Methylcyclohexanon-3-essigsäure-4, XXIV, die sich infolge der schon früher erwähnten geringen Neigung zum Krystallisieren nur durch das Semicarbazon ihres mittels Alkohol und Chlorwasserstoffgases hergestellten Esters charakterisieren ließ. Der Schmelzpunkt des Semicarbazons lag bei 114—117°, Kötz und Kayser fanden ihn bei 116°.

---

[1]) Diss. Kayser, Göttingen 1906.

Einwirkung von Natriumacetessigester auf Cyclohexenoxyd. Darstellung des Lactons der Cyclohexanol-1-acetessigsäure-2, VI.

Die Addition von Natriumacetessigester an Cyclohexenoxyd zwecks nachfolgender Lactonbildung führte bei vielen Versuchen zur Dehydracetessigsäure,



$C_8H_8O_4$,

als Hauptprodukt. Folgende Versuchsanordnung führte, wenn auch in schlechter Ausbeute, zum Ziele. 15 g Cyclohexenoxyd wurden in wenig Alkohol gelöst und bis fast zum Sieden erhitzt; hierzu wurden allmählich 25 g auf 70° erwärmter Natriumacetessigester in alkoholischer Lösung hinzugefügt. Nach achtstündigem Erhitzen am Rückflußkühler schied sich beim Erkalten eine halbfeste Masse aus, die nach dem Verfahren, das bei der Einwirkung von Natriummalonester auf Cyclohexenoxyd erprobt war, weiter verarbeitet wurde.

Unter 15 mm Druck wurden die drei Fraktionen 74—80°, 120—150° und 150—200° aufgefangen. Die höchste Fraktion krystallisierte im Kühlrohr und wurde an ihrem Schmp. 108° und der Orangefärbung mit Eisenchlorid als Dehydracetessigsäure erkannt.

Die mittlere Fraktion wurde unter 15 mm Druck in die drei Fraktionen: I. 100—120°, II. 120—140° und III. 140 bis 147° zerlegt.

Die Fraktion I bestand aus Cyclohexenoxyd und Acetessigester. Aus einer Analyse der Fraktion II Schlüsse zu ziehen, war nicht möglich, aus der Fraktion III wurden etwa 1,5 g vom Sdp. 142—147° isoliert; eine Analyse davon stimmte annähernd auf das Lacton.

0,1078 g gaben 0,2593 g CO_2 und 0,0771 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_3$:		Gefunden:
C	65,9	65,6 %
H	7,7	8,0 „ .

Eine Molekulargewichtsbestimmung ergab für:

0,1543 g in 14,35 g Benzol (kryoskopisch) $\Delta = 0{,}343°$.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_3$:		Gefunden:
Mol.-Gew.	182	175.

Um die Einwirkung von Natriumäthylat und Natriummalonester auf bicyclische Oxyde zu studieren, wurde das 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-oxyd, XVI, in den Kreis der Untersuchung gezogen. Wenn auch die Additionen im Gegensatz zu den monocyclischen Oxyden sich nicht verwirklichen ließen, sollen die Versuchsergebnisse wegen einiger interessanter Beobachtungen hier mitgeteilt werden.

Die Einwirkung von Natriumäthylat auf das Oxyd verlief ergebnislos. Neben dem Ausgangsmaterial konnten nur Verharzungsprodukte beobachtet werden.

Die Einwirkung von Natriummalonester auf das 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-oxyd, XVI.

15 g Oxyd wurden mit 18,35 g Natriummalonester in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade einmal 2 Stunden, das andere Mal 4 Stunden erwärmt. Das Verhältnis von Natrium zu Alkohol war 1 : 20. Nach dem Erkalten schied sich ein Teil als feste Masse aus, für deren Weiterverarbeitung das Verfahren benutzt wurde, das bei der Einwirkung von Natriummalonester auf Cyclohexenoxyd Verwendung fand. Das Ergebnis war: Ausgangsmaterial und Verharzungsprodukte. Bei einem der weiteren Versuche war das Verhältnis von Natrium zu Alkohol 1 : 10 und an die Stelle des Erwärmens auf dem Wasserbade trat zweistündiges Kochen am Rückflußkühler. Das Ergebnis war: Alkohol, Malonester, Oxyd und Verharzungsprodukte.

Bei einem anderen Versuch war das Verhältnis von Natrium zu Alkohol 1 : 20. Die Masse wurde 7 Stunden auf 150° im Autoklaven erhitzt. Bei der Destillation wurden die Fraktionen 35—105° (16 mm), 134—160° (15 mm), 160—200° (12 mm) erhalten. Der Rest waren Harze. Die im Kühlrohr erstarrenden Mengen erwiesen sich als Phloroglucintricarbonsäureester, im Äther lösliche Nadeln vom Schmp. 104°. Bei nochmaliger Destillation der mittleren Fraktion wurden bei 4 mm Druck die Fraktionen I 100—110°, II 110—120° und III 120—130° aufgefangen. Malonester enthielten die Fraktionen nicht. Die Siedepunkte, $Sdp._{11}$ 129° von α-Tetralon und $Sdp._{11}$ 132° von β-Tetralon, ließen eine Umlagerung des Tetralinoxyds in diese Ketone vermuten. Die für das β-Tetralon[1])

[1]) Ber. 54, 60 (1921).

charakteristische Farbreaktion wurde erhalten; als nämlich die ätherische Lösung mit wäßriger Natronlauge unterschichtet und nach Zugabe einiger Tropfen Alkohol geschüttelt wurde, trat die indigoblaue Farbe auf. In allen drei Fraktionen befand sich β-Tetralon — in der dritten am meisten —, das durch die Bildung des β-Tetralonoxims[1]) vom Schmp. 86,5—87,5° nachgewiesen wurde.

Bei nochmaliger Destillation der höchsten Fraktion (160—200°, 12 mm) wurden bei 4 mm Druck die Fraktionen α) 140—155°, β) 155—165° und γ) 165—185° aufgefangen. Die Analysenergebnisse der γ-Fraktion ließen ebensowenig Schlußfolgerungen zu, wie die einer Mittelfraktion vom $Sdp._{12}$ 170—173°. Die α-Fraktion zeigte die für das β-Tetralon charakteristische Farbreaktion mit Natronlauge und Alkohol.

Darstellung des Δ^1-p-Menthenon-3-oxyds, XIII.

Die Methode von Weitz[1]) und die Angaben von Wienhaus und Schumm[2]) über das Verbenonoxyd wurden benutzt, um aus Δ^1-p-Menthenon-3 und Wasserstoffsuperoxyd das Δ^1-p-Menthenon-3-oxyd darzustellen. 15 g Δ^1-p-Menthenon-3 vom $Sdp._{15}$ 117—120° und der Dichte $d_{18} = 0{,}9375$ in 50 ccm Methylalkohol wurden mit 10 ccm n/4-Natronlauge gemischt und dazu nach dem Abkühlen auf 0° unter Rühren 25 ccm 15 prozent. Wasserstoffsuperoxyd hinzugegeben. Es traten rotbraune Färbung und Trübung auf, die aber nach vollständigem Zusatz des Wasserstoffsuperoxyds verschwanden. Die Temperatur steigerte sich nach jedesmaligem Hinzufügen von Wasserstoffsuperoxyd von −2° auf +4°. Nach Zusatz von Wasser schied sich ein Öl ab, das zum größten Teil im Wasser suspendiert blieb und sich nur zum geringen Teil zu Boden setzte.

Nach dem Aussalzen, Ausäthern und Trocknen mit Natriumsulfat wurde bei der Destillation das Δ^1-p-Menthenon-3-oxyd vom $Sdp._{25}$ 138—145° und der Dichte $d_{15} = 0{,}9992$ gewonnen.

0,2001 g gaben 0,5216 g CO_2 und 0,1735 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_2$.		Gefunden:
C	71,4	71,09 %
H	9,5	9,69 „ .

[1]) Weitz, Ber. 54, 33 (1921).
[2]) Diss. Schumm, Göttingen 1922.

Einwirkung von Natriummalonester auf Benzalacetonoxyd.

3 g Benzalacetonoxyd[1]) wurden zu dem in absolutem Alkohol suspendierten Natriummalonester gegeben. Es trat sofort Selbsterwärmung ein. Die Masse wurde noch 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten erstarrte sie vollständig. Nach dem Eintragen des Reaktionsproduktes in 5 prozent. Schwefelsäure, Ausäthern der Flüssigkeit, Trocknen des Auszuges mit Natriumsulfat, wurden bei der Destillation etwa 1,5 g eines etwas gelb gefärbten Öles vom $Sdp._{20}$ 140 bis 150° neben Harzen erhalten. Die Analyse stimmte auf einen Lactonester $C_{15}H_{16}O_5$.

0,1436 g gaben 0,3418 g CO_2 und 0,0783 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O_5$:		Gefunden:
C	65,1	64,92 %
H	5,8	6,09 „ .

Einwirkung von Natriummalonester auf Δ^1-p-Menthenon-3-oxyd, XIII. Darstellung des Lactons eines Methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanolmalonesters.

5 g Menthenonoxyd wurden mit 5,7 g Natriummalonester auf folgende Weise zur Umsetzung gebracht.

Der beinahe trockene Natriummalonester wurde bis zum Schmelzen erhitzt. Das Menthenonoxyd wurde in kleinen Mengen hinzugegeben und die Masse 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten schied sich eine vollkommen feste Masse ab, die nach dem oben erwähnten Verfahren weiter verarbeitet wurde.

Bei der Destillation wurden unter 23—25 mm Druck eine Fraktion bis 122°, die andere von 155—170° (2 g) aufgefangen. Zur Analyse kam eine Fraktion 164—166° von der Dichte $d_{17} = 1{,}085$.

0,1929 g gaben 0,4533 g CO_2 und 0,1360 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{22}O_5$:		Gefunden:
C	63,8	64,1 %
H	7,8	7,88 „ .

[1]) Weitz, Ber. 54, 33 (1921).

Mitteilungen aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

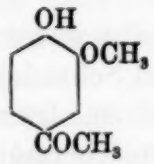
Die Synthese des Androsins.

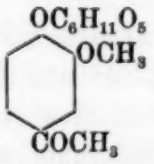
Von

F. Mauthner.

(Eingegangen am 27. April 1925.)

Vor mehreren Jahren hatte Moore[1]) im Rhizom von Apocynum androsaemifolium ein neues Glucosid aufgefunden, welches er mit dem Namen Androsin bezeichnete. Nach seinen Untersuchungen zerfällt dieses Glucosid bei der Hydrolyse in Acetovanillon (I) und d-Glucose.

I. 

II. 

Vor einiger Zeit stellte ich[2]) aus Acetovanillon (I) und Acetobromglucose das Tetraacetylglucoacetovanillon dar, eine Verbindung, die bei der Verseifung mit kalter Barytlauge in Glucoacetovanillon (II) überging. Um einen Vergleich des synthetischen Produktes mit dem natürlichen Glucosid durchzuführen, stellte ich das Glucosid aus der natürlichen Droge dar. Bei dem direkten Vergleich der beiden Körper erwiesen sich beide vollkommen identisch. Nach dem Resultat dieser Untersuchung ist hiernach die Konstitution des Androsins durch die Synthese als Glucoacetovanillon festgestellt.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **95**, 734 (1909).
[2]) Dies. Journ. [2] **95**, 217 (1918).

Experimenteller Teil.

Zur Aufarbeitung kam das Rhizom von Apocynum androsaemifolinum, Linné, welches nach den Angaben von Moore[1]) zuerst mit Alkohol extrahiert wurde. Durch Wassdampfdestillation wurden aus demselben die flüchtigen ätherischen Öle entfernt. Nach dem Abscheiden der Phytosteroline und des Bitterstoffs zurückbleibende wäßrige Lösung wurde auf das Glucosid verarbeitet. Das Glucosid wurde zur weiteren Reinigung aus Wasser umkrystallisiert und zeigte die von Moore angegebene Zusammensetzung:

0,2214 g bei 110° getrocknete Substanz verloren 0,0225 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{20}O_8.2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	9,9	10,20 %.

Beim längeren Stehen über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator geht es in das wasserfreie Glucosid über:

0,1747 g gaben 0,3512 g CO_2 und 0,0987 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{20}O_8$:		Gefunden:
C	54,87	54,81 %
H	6,09	6,27 „ .

Moore gibt den Schmelzpunkt des wasserhaltigen Glucosids zu 218—220° an. Ich fand den Schmelzpunkt des natürlichen und auch den des nach meinen früheren Angaben[2]) dargestellten Glucosids an demselben Thermometer abgelesen bei 223—224°. Beim Beobachten des Mischschmelzpunktes trat keine Depression ein. Das Tetraacetylderivat des Glucosids, das auch schon von Moore mittels Essigsäureanhydrid aus dem Androsin dargestellt worden ist, schmolz übereinstimmend mit meinem synthetischen Tetraacetylglucosid bei 156—157°. Aus alledem folgt die Identität des künstlichen d-Glucoacetovanillons mit dem Androsin.

---

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O.

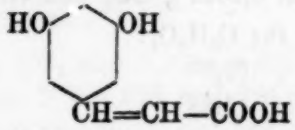
Die Synthese der Metadioxyzimtsäure.

Von

F. Mauthner.

(Eingegangen am 27. April 1925.)

Die Dioxy- und Trioxyderivate der Zimtsäure sowie deren Alkyläther (Sinapinsäure, Kaffeesäure, Ferulasäure) spielen beim Abbau von verschiedenen Pflanzenstoffen eine wichtige Rolle. In Fortsetzung meiner früheren Untersuchungen[1]) über die Synthese der zu jener Gruppe gehörenden Verbindungen beschäftigte ich mich neuerdings mit der Darstellung der Metadioxyzimtsäure. Die synthetische Gewinnung dieser Verbindung ist ermöglicht durch die vor einigen Jahren von mir durchgeführte Synthese[2]) des Metadioxybenzaldehyds. Der erste Weg zur Synthese dieser Verbindung aus dem Aldehyd nach der Perkinschen Reaktion war nicht durchführbar, weil bei dieser Methode die angewandte hohe Temperatur den Aldehyd vollkommen verharzte. Zweckmäßig läßt sich die Metadioxyzimtsäure gewinnen aus dem Metadioxybenzaldehyd nach dem Knoevenagelschen[3]) Verfahren durch Kondensation des Aldehyds mit Malonsäure bei Gegenwart von Piperidin, wobei durch gleichzeitige Kohlensäureabspaltung aus der Dioxybenzalmalonsäure direkt die Metadioxyzimtsäure:



entsteht. Zur Gewinnung der Metadimethoxyzimtsäure geht man zweckmäßig von dem von mir bereits synthetisierten[4])

[1]) Mauthner, Ber. **41**, 2580 (1908); Ann. Chem. **395**, 273 (1913); dies. Journ. [2] **105**, 132 (1923).

[2]) Dies. Journ. [2] **100**, 176 (1919).

[3]) Ber. **31**, 2592 (1898); Rosenmund u. Boehn, Ann. Chem. **437**, 125 (1924).

[4]) Dies. Journ. [2] **101**, 93 (1920).

Metadimethoxybenzaldehyd aus, wobei diese Verbindung nach der Knoevenagelschen Synthese den Dialkyläther der Metadioxyzimtsäure liefert.

Anschließend an diese Versuche beschäftigte ich mich auch mit der Synthese der Metadimethoxyphenylessigsäure. Die Synthese führte ich nach meiner Methode[1]) durch Oxydation der Metadimethoxyphenylbrenztraubensäure, welche bei der Spaltung des Azlactons aus Metadimethoxybenzaldehyd und Hippursäure entsteht.

Schließlich habe ich noch für weitere synthetische Versuche die Kondensation des 1,3-Dimethylpyrogallols mit Chloralhydrat[2]) untersucht, wobei 2-Oxy-1,3-dimethoxyphenyltrichlormethylcarbinol entstand.

Experimenteller Teil.

3,5-Dioxyzimtsäure.

3,6 g Metadioxybenzaldehyd, 2,5 g Malonsäure wurden in 60 ccm Alkohol gelöst, mit 2 g Piperidin versetzt und auf dem siedenden Wasserbade der Alkohol abdestilliert. Hierauf erwärmt man noch eine halbe Stunde bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung. Der Rückstand wurde in 40 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst und mit 15 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Nach einigem Stehen scheidet sich die Dioxyzimtsäure aus, die abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert wurde. Farblose Nadeln, die bei 245—246° schmelzen.[3])

0,1511 g gaben 0,3323 g CO_2 und 0,0625 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_8O_4$:		Gefunden:
C	60,00	59,97 %
H	4,44	4,59 „ .

Die Metadioxyzimtsäure ist leicht löslich in Alkohol und fast unlöslich in heißem Benzol.

---

[1]) Ann. Chem. 370, 369 (1909).

[2]) Pauly u. Schanz, Ber. 56, 979 (1923).

[3]) Aus dem soeben erschienenen Heft Nr. 14 des Chemischen Zentralblattes I, 1713 (1925) ersehe ich, daß Y. Asahina und T. Matsuzaki die Verbindung und deren Dimethyläther auf anderem Wege erhalten haben.

3,5-Dimethoxyzimtsäure.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 3,6 g Metadimethoxybenzaldehyd, 2,5 g Malonsäure in 60 ccm Alkohol gelöst und mit 2 g Piperidin auf dem Wasserbade $^3/_4$ Stunden lang erwärmt. Dann wurde der Rückstand in wenig heißem Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Säure wurde aus heißem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Farblose Nadeln, die bei 175—176° schmelzen.

0,2159 g gaben 0,5000 g CO_2 und 0,1140 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4$:		Gefunden:
C	63,46	63,13 %
H	5,77	5,86 „ .

Die Metadimethoxyzimtsäure ist leicht löslich in Alkohol und Benzol. Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht dagegen in warmem.

3,5-Dimethoxyphenylessigsäure.

Das als Ausgangsmaterial nötige Azlacton stellte ich wie folgt dar: 5 g Metadimethoxybenzaldehyd, 7 g Hippursäure, 2,5 g wasserfreies Natriumacetat wurden mit 12 ccm Essigsäureanhydrid eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt zu einer gelben Krystallmasse. Dann wurde das Reaktionsprodukt mit kaltem Alkohol versetzt, abfiltriert, zuerst mit kaltem Alkohol, dann mit Wasser gut ausgewaschen. Das Produkt wurde zur weiteren Reinigung aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Nadeln, die bei 156—157° schmelzen.

0,2049 g gaben 0,5337 g CO_2 und 0,1051 g H_2O.
0,05495 g „ 0,264 ccm N bei 22° und 719 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3N$:		Gefunden:
C	71,11	71,10 %
H	5,92	5,69 „
N	5,18	5,09 „ .

Das Azlacton ist leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol.

Zur Spaltung des Azlactons wurden 5 g desselben mit 50 ccm 10 prozent. Natronlauge 5 Stunden lang am Rückfluß-

kühler erwärmt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde mit Eiswasser abgekühlt, mit 25 ccm 10 prozent. Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt und über Nacht stehen gelassen. Die Flüssigkeit wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und zur Entfernung der Benzoesäure 2 Stunden lang mit Wasserdampf destilliert. Der Kolbenrückstand wurde heiß filtriert und beim Erkalten schied sich die Säure in langen Nadeln aus. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz aus heißem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Farblose Nadeln, die bei 99—100° schmelzen.

0,2049 g gaben 0,4586 g CO_2 und 0,1148 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4$:		Gefunden:
C	61,22	61,04 %
H	6,12	6,22 „ .

Die Metadimethoxyphenylessigsäure ist leicht löslich in Benzol und in heißem Wasser.

2-Oxy-1,3-dimethoxyphenyltrichlormethylcarbinol.

24,6 g 1,3-Dimethylpyrogallol wurden mit 26,5 g Chloralhydrat vorsichtig zusammengeschmolzen und mit 1 g gepulvertem Kaliumcarbonat versetzt. Die Reaktionsmasse wurde 2 Monate lang stehen gelassen, wobei sie öfter durchgerührt wurde. Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, zuerst mit kaltem Ligroin, dann mit Wasser gut ausgewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde die Verbindung aus heißem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Farblose Blättchen, die bei 162—163° schmelzen.

0,1543 g gaben 0,2242 g CO_2 und 0,0490 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_9O_3Cl_3$:		Gefunden:
C	39,80	39,62 %
H	3,64	3,52 „ .

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Benzol. In heißem Ligroin ist die Substanz schwer löslich.